

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 35 • HEFT 7 • AUGUST 1939

Zur Theorie des festen Zustandes und des Schmelzpunktes

Von G. Molière

(Mit 5 Abbildungen)

Bei der Anwendung der statistischen Mechanik auf die *idealen* thermodynamischen Zustände hat man den Vorteil, das betrachtete System in dynamisch voneinander unabhängige Teilsysteme (die Moleküle beim Gas, die harmonischen Oszillatoren beim festen Körper) zerlegen zu können, wodurch die Zustandssumme des Gesamtsystems in ein Produkt von Zustandssummen der Teilsysteme zerfällt. Eine derartige „Separation der Variablen“ ist bei der Behandlung der *realen* thermodynamischen Zustände, insbesondere des flüssigen Zustandes nicht durchführbar. Man hat in diesem Zusammenhang den Begriff der „kooperativen Erscheinungen“ geprägt, d. h. derjenigen Erscheinungen, für deren Zustandekommen das Zusammenwirken der Teile des Systems wesentlich, und für die daher gerade die Unmöglichkeit einer Separation in unabhängige Teilsysteme charakteristisch ist. Für die statistische Behandlung dieser realen Zustände bzw. kooperativen Erscheinungen sind daher Methoden notwendig, welche auf eine Separation der Variablen verzichten.

Die vorliegende Arbeit stellt die erste einer Reihe geplanter Veröffentlichungen dar, in denen die verschiedenen thermodynamischen Zustände einfacher Systeme einheitlich nach einer solchen Methode behandelt werden. Die benutzte Methode beruht auf der klassischen Mechanik; zur Charakterisierung der verschiedenen Makrozustände des betrachteten Systems werden dabei die von P. Debye eingeführten Verteilungsfunktionen für die gegenseitigen Moleküllagen — speziell bei 1atomigen Systemen für die gegenseitigen Atomabstände — benutzt. Die Methode wird in erster Linie für einatomige Substanzen durchgeführt, doch lassen sich die Ergebnisse zum Teil auch auf mehratomige Substanzen übertragen (vgl. § 4 dieser Arbeit). — § 3 dieser Arbeit enthält eine neue Ableitung der Grüneisenschen Zustandsgleichung des festen Körpers, wobei sich ein einfacher Ausdruck für die Grüneisensche Konstante γ ergibt. Im § 5 wird die Theorie halb-empirisch so erweitert, daß sie auch die Abweichung vom Dulong-Petitschen

Gesetz mit erfaßt. (Wohlbemerkt handelt es sich hier nicht um die auf Quanteneffekten beruhende Abweichung vom Dulong-Petit'schen Gesetz, sondern um diejenige, die gewöhnlich auf die gegenseitige Kopplung und Anharmonizität der Gitterschwingungen zurückgeführt wird.) Im letzten § 6 wird der Versuch unternommen, die Theorie um noch einen Schritt zu erweitern, so daß sie auch den Schmelzpunkt und den flüssigen Zustand mit beschreibt. Dieser letzte Teil der Arbeit trägt noch am meisten vorläufigen Charakter. Der eingeschlagene Weg erscheint uns jedoch geeignet, um die Gründe für das Auftreten eines Schmelzpunktes zu klären und schließlich eine befriedigende statistische Theorie des Schmelzpunktes und des flüssigen Zustandes zu gewinnen.

§ 1. Beschreibung der Methode

Wie seit Gibbs bekannt ist, lassen sich nach der klassischen statistischen Mechanik die extensiven Zustandsgrößen wie die Energie U , die Entropie S usw. je in einen Impulsanteil (U_p, S_p usw.) und einen Koordinatenanteil (U_q, S_q usw.) zerlegen. Die Verhältnisse liegen ganz so, als ob die Größen $U_p, S_p \dots$ einerseits und die Größen $U_q, S_q \dots$ andererseits die Zustandsgrößen zweier vollständiger Systeme seien, die sich miteinander im Wärmekontakt befinden. Die zugehörigen „Phasenräume“ werden durch den Impulsraum bzw. Koordinatenraum unseres Systems dargestellt; auf jeden der beiden Anteile dürfen wir daher die gleichen statistischen Methoden anwenden, als ob es sich um vollständige Systeme handelte. — Die Impulsanteile der Zustandsgrößen sind Funktionen der Temperatur allein und (abgesehen von Integrationskonstanten) dadurch bestimmt, daß der Impulsanteil der spezifischen Wärme pro Freiheitsgrad $\frac{1}{2}k$ beträgt (k = Boltzmannkonstante). Es handelt sich somit allein noch um die Bestimmung der Koordinatenanteile der Zustandsgrößen; die Statistik bezieht sich also im folgenden allein auf räumliche Anordnungen der Moleküle und die zugehörigen Werte der potentiellen Energie U_q , womit wir vor allem den Vorteil gewonnen haben, daß sich die Auflösung der Bewegungsgleichungen des Systems erübrigt.

Wir wollen nun für den Koordinatenanteil eine mikrokanonische Verteilung zugrunde legen. Zu dem Zwecke seien die räumlichen Anordnungen der Moleküle makroskopisch durch eine Reihe von Parametern $\xi_1, \xi_2 \dots$ beschrieben, so daß jedem Wertsystem der ξ_i eine Verteilungsfunktion für die gegenseitigen Moleküllagen (d. h. für ihre Abstände, räumliche Orientierungen usw.) entspricht. Speziell für

1atomige Substanzen ist also als Funktion der Parameter ξ_i die Verteilungsfunktion für die gegenseitigen Atomabstände gegeben, wie sie von P. Debye insbesondere zur Charakterisierung des flüssigen Zustandes eingeführt und auf röntgenanalytischem Wege bestimmt worden ist. — Jedem Wertsystem der ξ_i entspreche eine „Makroanordnung“ der Moleküle; jede solche Makroanordnung kann durch eine große Anzahl spezieller Moleküllagen (= „Mikroanordnungen“) realisiert werden. Dabei entspricht jeder Mikroanordnung ein Punkt, jeder Makroanordnung ein Bereich (genauer: eine Hyperfläche) im Koordinatenraum des Systems. Das Volumen dieses Bereiches wollen wir als das „Koordinatenvolumen“ $\Omega(\xi_i)$ bezeichnen. Aus ihm ergibt sich der Koordinatenanteil S_q der Entropie nach dem Boltzmannschen Satze gemäß

$$(1,1) \quad S_q = k \ln \Omega.$$

Die Berechnung von S_q bzw. Ω als Funktion der ξ_i ist die bei weitem schwierigste Teilaufgabe unseres Problems. Praktisch werden wir so vorgehen, daß wir von vornherein eine Auswahl aus den möglichen Verteilungsfunktionen treffen und dabei mit einer möglichst geringen Anzahl von Parametern ξ_i auszukommen suchen. — Außer S_q müssen wir noch das spezifische Volumen V und die potentielle Energie U_q als Funktionen der ξ_i kennen. Bei den einfachen Systemen, mit denen wir uns vorerst befassen werden, werden wir stets Zentralkräfte zwischen ihren Bausteinen annehmen; die Berechnung von U_q bereitet dann keine Schwierigkeiten.

Sind U_q , V und S_q als Funktionen der Parameter ξ_i bekannt, so ergibt sich der im Gleichgewicht realisierte Zustand aus einer thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung¹⁾, wie z. B. der Bedingung: „ $G_q = U_q + PV - TS_q = \text{Min.}$ bei festem T und P “ bzw. dem daraus folgenden Gleichungssystem:

$$(1,2) \quad \frac{\partial G_q}{\partial \xi_i} = \frac{\partial U_q}{\partial \xi_i} - T \frac{\partial S_q}{\partial \xi_i} + P \frac{\partial V}{\partial \xi_i} = 0.$$

Zweckmäßig wird man das spezifische Volumen V selbst als einen der Parameter ξ_i wählen. An Stelle des Gleichungssystems (1,2) erhält man dann:

$$(1,3a) \quad \frac{\partial F_q}{\partial \xi_i} = \frac{\partial U_q}{\partial \xi_i} - T \frac{\partial S_q}{\partial \xi_i} = 0.$$

1) Streng genommen sollten wir nicht von thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen sondern von deren statistischen Analoga sprechen. Ebenso sind die Größen S_q , U_q usw. eigentlich statistische Größen und erst ihre im Gleichgewicht realisierten Werte entsprechen den thermodynamischen Zustandsgrößen. Der Übersichtlichkeit halber sehen wir von diesem Unterschied ab.

sowie die „Zustandsgleichung“:

$$(1,3b) \quad \frac{\partial F_q}{\partial V} \equiv \frac{\partial U_q}{\partial V} - T \frac{\partial S_q}{\partial V} = -P.$$

Es sei noch auf eine wichtige Eigenschaft der Koordinatenentropie S_q hingewiesen: es handle sich z. B. um ein 1atomiges System; als Parameter ξ_i , welche die Verteilung der interatomaren Abstände beschreiben, seien speziell das spezifische Volumen V und solche „Relativparameter“ $\xi_i^{(r)}$ gewählt, die bei einer reinen Änderung des Längenmaßstabes unverändert bleiben. (Man denke z. B. an ein Gas, das durch sein spezifisches Volumen V und das van der Waalssche Kovolumen b charakterisiert sei; das Verhältnis b/V ist dann ein solcher Relativparameter.) Der Koordinatenanteil S_q der Entropie läßt sich dann in der Form darstellen:

$$(1,4) \quad S_q = Nk \ln V + s(\xi_i^{(r)}),$$

wobei N die Anzahl der Atome und s eine Funktion der Relativparameter allein ist. Dies läßt sich leicht folgendermaßen einsehen: Man teile das den Atomen zur Verfügung stehende Volumen V in die große Anzahl Z von Zellen der Größe $\Delta = \frac{V}{Z}$ ein. Das Koordinatenvolumen Ω ist dann gleich der Anzahl der mit der gegebenen Abstandsverteilungsfunktion verträglichen Anordnungen der Atome in den Zellen multipliziert mit Δ^N . Bei Veränderung des Volumens V bei festen Relativparametern $\xi_i^{(r)}$ verändert sich, sofern zugleich die Anzahl Z der Zellen festgehalten wird, allein der Faktor $\Delta^N = \left(\frac{V}{Z}\right)^N$, woraus das Gesagte folgt.

§ 2. Begründung der Methode

Der Vollständigkeit halber geben wir noch eine kurze Begründung der im § 1 beschriebenen Methode, wobei wir uns der Einfachheit halber auf ein 1atomiges System beziehen. Wir setzen für dasselbe die kanonische Verteilung an und betrachten das Zustandsintegral

$$(2,1) \quad Z = Z_p \cdot Z_q,$$

wobei

$$(2,2a) \quad Z_p = \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\frac{e_p}{kT}} dp,$$

und

$$(2,2b) \quad Z_q = \frac{1}{N!} \int \cdots \int e^{-\frac{e_q}{kT}} dq,$$

ist $\left(\epsilon_p = \frac{1}{2m} \sum p_i^2 = \text{kinetische}, \epsilon_q = \epsilon_q(q_i) = \text{potentielle Energie}\right)$.

Das letztere Integral (2,2b) über den Koordinatenraum formen wir um, indem wir die Parameter ξ_i einführen, die die Atomanordnungen makroskopisch beschreiben. Wir fassen jeweils solche Punkte des Koordinatenraumes, die makroskopisch nicht unterscheidbaren Atomanordnungen entsprechen, zu Gebieten (Hyperflächen) vom Volumen $\Omega(\xi_i)$ zusammen. Die potentielle Energie ϵ_q wird innerhalb dieser Bereiche nur wenig schwanken und kann daher für jeden dieser Bereiche durch ihren Mittelwert $U_q(\xi_i)$ in demselben ersetzt werden. Die Integration kann dann anstatt über die Koordinaten p_i über die Parameter ξ_i erstreckt werden:

$$(2,3) \quad Z_q = \int \dots \int e^{-\frac{U_q(\xi_i)}{kT}} \frac{\Omega(\xi_i)}{N!} d\xi_i,$$

wobei $\Omega(\xi_i)$ als Gewichtsfunktion auftritt. Die Tatsache, daß der Integrand von (2,3) als Funktion der makroskopischen Parameter ξ_i im allgemeinen ein sehr steiles Maximum besitzt¹⁾, ermöglicht dann in

1) Diese Tatsache läßt sich folgendermaßen verstehen: Zunächst bemerken wir, daß der Integrand von (2,3)

$$I(\xi_i) = e^{-\frac{U_q(\xi_i)}{kT}} \Omega(\xi_i)$$

eine sehr rasch veränderliche Funktion der ξ_i ist; denn $\Omega(\xi_i)$ ist wegen der sehr großen Dimensionszahl des Koordinatenraumes mit einer sehr hohen Potenz

(Größenordnung: Teilchenzahl) der ξ_i veränderlich und $e^{-\frac{U_q(\xi_i)}{kT}}$ enthält die Teilchenzahl im Exponenten, da U_q dieser proportional ist. (Bei Benutzung eines makroskopischen Energiemaßstabes drückt sich dieses in der Kleinheit der Boltzmannkonstante k aus.) Wenn also $I(\xi_i)$ überhaupt Maxima besitzt, dann werden diese sehr steil verlaufen. — Um nun zu zeigen, daß die Funktion $I(\xi_i)$ mindestens ein Maximum besitzt, genügt es zu zeigen, daß sie nach oben hin beschränkt ist. Für die Funktion $\Omega(\xi_i)$ ist dies der Fall, denn diese kann nie größer als V^N sein, wobei N die Anzahl der Teilchen und V das diesen zur

Verfügung stehende Volumen bedeutet. Damit auch $e^{-\frac{U_q(\xi_i)}{kT}}$ eine obere Schranke besitzt, genügt es anzunehmen, daß die potentielle Energie U_q nach unten hin beschränkt ist. (Diese Annahme wäre z. B. dann nicht erfüllt, wenn es möglich wäre, daß zwei Teilchen entgegengesetzter elektrischer Ladung einander beliebig nahekommen können. Wie die Quantenmechanik lehrt, ist dieses in der Tat nicht möglich; nach der klassischen Mechanik, mit der wir uns hier ja beschäftigen, läßt sich die Annahme einer unteren Schranke für U_q allerdings nicht begründen; wir werden uns jedoch im folgenden nur mit Ansätzen für U_q befassen, die diese Eigenschaft besitzen.) — Zur Begründung des obigen Verfahrens beim Übergang von der kanonischen zur mikrokanonischen Verteilung ist es ferner notwendig, anzunehmen, daß nur ein einziges steiles Maximum von $I(\xi_i)$ existiert. Demgegenüber müssen wir

üblicher Weise den Übergang zur mikrokanonischen Verteilung, indem das Integral durch das Maximum des Integranden ersetzt wird:

$$(2,4) \quad Z_q = \left[e^{-\frac{U_q(\xi_i)}{kT} \frac{\Omega(\xi_i)}{N!}} \right]_{\max} = \left[e^{-\frac{\{U_q(\xi_i) - kT \ln \frac{\Omega(\xi_i)}{N!}\}}{kT}} \right]_{\max}$$

woraus sich als Ausdruck für den Koordinatenanteil der freien Energie ergibt:

$$(2,5) \quad F_q = -kT \ln Z_q = \{U_q(\xi_i) - kT \ln \frac{\Omega(\xi_i)}{N!}\}_{\min}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (1,1) und (1,3a). Der Faktor $1/N!$ bei Ω in (2,5) rührt von der Nichtunterscheidbarkeit gleicher Teilchen her; er ist fortzulassen, wenn man von vornherein Atomanordnungen, die durch Vertauschung von Atomen auseinander hervorgehen, nur einmal berücksichtigt.

§ 3. Die in T lineare Zustandsgleichung des festen Körpers

Wir betrachten einen 1atomigen festen Körper, der in einem einfachen Gittertyp, z. B. dem flächenzentrierten kubischen Gitter kristallisiert sei. Es seien mit r_l die Gittervektoren des betreffenden Gittertyps bezeichnet, wobei der Index l der Kürze halber für drei Indizes (l, m, n) steht. Die interatomaren Abstände stimmen beim absoluten Nullpunkt der Temperatur (vom Standpunkt der klassischen Mechanik) mit den Beträgen $r_l = |r_l|$ der Gittervektoren überein; bei Temperaturen $T \neq 0$ sind sie kontinuierlich, und zwar jeweils innerhalb kleiner Bereiche in unmittelbarer Umgebung der Gitterabstände r_l verteilt. Wir werden diese Verteilung etwa rechteckförmig (d. h. die Abstände in der Umgebung von r_l als gleich-

zulassen, daß $I(\xi_i)$ mehrere relative Maxima besitzen kann. Wegen der rapiden Veränderlichkeit der Funktion $I(\xi_i)$ wird jedoch in den meisten Fällen (d. h. bei den meisten T) die Höhe eines der Maxima die der anderen bei weitem überwiegen, so daß praktisch nur dieses eine in Betracht kommt. Bei Veränderung von T verschiebt sich jedoch das relative Gewicht der Maxima (zugleich mit deren Lage), und in gewissen sehr kleinen Bereichen von T wird der Fall eintreten, daß zwei oder mehrere Maxima zugleich in Betracht kommen. Dieser Fall ist deswegen von besonderem Interesse, weil er das Eintreten eines Gleichgewichts zwischen mehreren Phasen bedeutet. Insofern wir diesen Fall beim Übergang zur mikrokanonischen Verteilung außer acht gelassen haben, sind also die kanonische und die mikrokanonische Verteilung nicht völlig äquivalent; vielmehr unterscheiden sie sich darin, daß die kanonische Verteilung *alle* Zustände — also auch die mehrphasigen — mit umfaßt, während die mikrokanonische Verteilung nur die 1phasigen Zustände beschreibt, so daß die mehrphasigen nachträglich gesondert berücksichtigt werden müssen.

förmig über den Bereich zwischen $r_i - \delta_i$ und $r_i + \delta_i$) oder besser noch in Form von Gaussfunktionen annehmen. Die zu den verschiedenen r_i gehörigen „Schwankungsbreiten“ δ_i sind nicht voneinander unabhängig; wir müssen hierüber eine Annahme machen, und zwar werden wir annehmen, daß sich die zu zwei Gitterabständen r_i und $r_{i'}$ gehörigen Schwankungsbreiten wie

$$(3,1) \quad \frac{\delta_i}{\delta_{i'}} = \sqrt{\frac{r_i}{r_{i'}}}$$

verhalten. Dieser Ansatz ist streng nur begründbar, sofern r_i und $r_{i'}$ große Vielfache des kürzesten Gitterabstandes r_0 sind. (Denn in diesem Falle können wir r_i in Teillängen zerlegt denken, die ebenfalls große Vielfache von r_0 sind, und deren Schwankungen wir daher als statistisch unabhängig betrachten dürfen. Es setzen sich dann die Schwankungsquadrate der Teillängen additiv zum Schwankungsquadrat der Gesamtlänge zusammen, so daß also die Schwankungen selbst den Quadratwurzeln der zugehörigen Längen proportional sind.) Die Anwendung von (3,1) auch auf die kürzeren Atomabstände stellt eine Vernachlässigung von ähnlicher Art dar, wie die Ersetzung der Gitterschwingungen durch die Schwingungen eines elastischen Kontinuums in der Debyeschen Theorie des festen Zustandes. — Bezeichnen wir mit r_0 den kürzesten Gitterabstand und mit δ die Schwankungsbreite der kürzesten Atomabstände in der Umgebung von r_0 , so können wir nach (3,1) alle δ_i durch δ ausdrücken gemäß

$$(3,1') \quad \delta_i = \sqrt{\frac{r_i}{r_0}} \delta.$$

Durch den Gitterabstand r_0 und den Parameter δ ist eine Abstandsverteilung von dem hier betrachteten Typ vollständig charakterisiert; r_0 ist dabei ein Maß für das spezifische Volumen und δ , wie wir sehen werden, ein Maß für den Koordinatenanteil der Entropie.

Wir wollen zunächst die potentielle Energie U_q als Funktion von r_0 und δ berechnen. Wir legen dabei die Annahme zugrunde, daß diese nur von den interatomaren Abständen abhängt; der von einem Atompaar im Abstände r herrührende Anteil von U_q sei durch die Potentialfunktion $\varphi(r)$ gegeben. Die potentielle Energie eines aus N Atomen bestehenden Kristalls berechnet sich dann (bei Vernachlässigung des Einflusses der Oberfläche) aus

$$(3,2) \quad U_q = \sum_i' \varphi(r_i).$$

Dabei steht i für drei Gitterindizes (l, m, n), und die Summation ist über alle Gitterpunkte außer dem nullten zu erstrecken. $\varphi(r_i)$ in

(3,2) bedeutet die über den Bereich der Schwankungsbreite um den Gitterabstand r_l gemittelte Potentialfunktion $\varphi(r)$; nimmt man die Verteilung der Atomabstände um die Gitterabstände in Form von Gaussfunktionen an, so ist

$$(3,3) \quad \overline{\varphi(r_l)} = \frac{1}{2\sqrt{\pi} \cdot \delta_l} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(r) e^{-\frac{(r-r_l)^2}{4\delta_l^2}} dr.$$

Der Faktor $1/2\sqrt{\pi}\delta_l$ vor dem Integralzeichen stammt dabei von der Normierung der Gaussfunktion her; der Faktor 4 im Nenner des Exponenten der Gaussfunktion ist für das Folgende bequem und im übrigen unwesentlich. Entwickelt man $\varphi(r)$ in eine Taylorreihe um r_l , so erhält man für $\overline{\varphi(r_l)}$ nach (3,3) eine Potenzreihe nach geraden Potenzen von δ_l :

$$(3,4) \quad \overline{\varphi(r_l)} = \varphi(r_l) + \varphi''(r_l)\delta_l^2 + \frac{1}{2}\varphi^{IV}(r_l)\delta_l^4 + \dots,$$

oder mit Benutzung von (3,1):

$$(3,4') \quad \overline{\varphi(r_l)} = \varphi(r_l) + \frac{r_l}{r_0}\varphi''(r_l)\delta^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{r_l}{r_0}\right)^2\varphi^{IV}(r_l)\delta^4 + \dots$$

Für die potentielle Energie U_q ergibt sich damit nach (3,2) ein Ausdruck der Form:

$$(3,5) \quad U_q = \Phi_0 + \Phi_1\delta^2 + \Phi_2\delta^4 + \dots,$$

wobei

$$(3,6a) \quad \Phi_0 = \sum_l \varphi(r_l),$$

$$(3,6b) \quad \Phi_1 = \sum_l \frac{r_l}{r_0} \varphi''(r_l)$$

und

$$(3,6c) \quad \Phi_2 = \sum_l \left(\frac{r_l}{r_0}\right)^2 \varphi^{IV}(r_l).$$

Die Größen Φ nach (3,6) hängen von der Gitterkonstanten r_0 und damit vom Volumen ab. Gl. (3,5) stellt also die potentielle Energie U_q als Funktion der beiden, die Abstandsverteilung charakterisierenden Parameter r_0 und δ dar.

Nunmehr wollen wir den Koordinatenanteil der Entropie berechnen, der nach Gl. (1,1) mit dem zu der jeweiligen Abstandsverteilung gehörigen Koordinatenvolumen Ω zusammenhängt. Um das letztere zu bestimmen führen wir folgende Überlegung durch: wir denken uns die N Atome in einer im übrigen beliebigen Lage, die mit gegebenen Werten der Parameter r_0 und δ verträglich ist. Wir

denken uns nun weiter jeweils $N - 1$ Atome in ihren Lagen festgehalten und ein herausgegriffenes Atom beweglich. Die Gesamtheit der mit der gegebenen Abstandsverteilung verträglichen Orte, die das letztere einnehmen kann, erfüllen offenbar ein Volumen der Größenordnung δ^3 . Das gleiche gilt für jedes der N Atome; das gesamte Koordinatenvolumen ist das Produkt dieser Einzelvolumina, also von der Form

$$(3,7) \quad \Omega \simeq \delta^{3N}.$$

Dabei ist zwar zu bedenken, daß die Koordinatenvolumina der einzelnen Atome strenggenommen nicht voneinander unabhängig sind; der Form nach bleibt jedoch (3,7) — jedenfalls solange $\delta \ll r_0$ ist — hierdurch unbeeinflußt, d. h. in erster Näherung wird Ω von r_0 unabhängig und proportional der $3N$ -ten Potenz von δ sein, wobei einzig ein Proportionalitätsfaktor unbestimmt bleibt. Dieser führt jedoch nur zu einer additiven Entropiekonstante, auf die es uns hier nicht ankommt. Von dieser abgesehen erhalten wir also für den Koordinatenanteil S_q der Entropie:

$$(3,8) \quad S_q = k \ln \delta^{3N} = \frac{3}{2} R \ln \delta^2,$$

wobei $R = kN$ die Gaskonstante bedeutet.

Nach (3,5) und (3,8) können wir nunmehr den Ausdruck für den Koordinatenanteil der freien Energie anschreiben:

$$(3,9) \quad F_q = \Phi_0 + \Phi_1 \delta^2 - \frac{3}{2} R T \ln \delta^2,$$

wobei wir vorerst die Reihe (3,5) nach dem δ^2 proportionalen Gliede abgebrochen haben. (In dieser ersten Näherung würde sich übrigens genau das gleiche ergeben haben, wenn wir die Abstandsverteilung anstatt in Form von Gaussfunktionen etwa rechteckförmig oder sonst in ähnlicher Weise angesetzt hätten.) Der bei gegebenem T und V (bzw. r_0) realisierte Wert von δ ergibt sich aus der Bedingung, daß F_q ein Minimum sein muß, also:

$$(3,10) \quad \left(\frac{\partial F_q}{\partial (\delta^2)} \right)_{r_0, T} = \Phi_1 - \frac{3}{2} R T \cdot \frac{1}{\delta^2} = 0,$$

woraus folgt:

$$(3,11) \quad \delta^2 = \frac{\frac{3}{2} R T}{\Phi_1}.$$

Differenziert man ferner (3,9) nach dem spezifischen Volumen, so erhält man für den Druck P :

$$(3,12) \quad -P = \frac{\partial F_q}{\partial V} = \frac{d\Phi_0}{dV} + \frac{d\Phi_1}{dV} \delta^2,$$

woraus weiter mit (3,11) folgt:

$$(3,13) \quad -P = \frac{d\Phi_0}{dV} + \frac{d \ln \Phi_1}{dV} \cdot \frac{3}{2} RT.$$

Gl. (3,13) hat die Form der Grüneisenschen Zustandsgleichung des festen Körpers¹⁾:

$$(3,13') \quad PV + \frac{d\Phi_0}{d \ln V} = \gamma 3 RT,$$

wobei sich für die Grüneisenschen Konstante γ der Ausdruck ergibt²⁾:

$$(3,14) \quad \gamma = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \Phi_1}{d \ln V}.$$

Die bisher durchgeführte Näherung entspricht übrigens exakter Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes, wie aus (3,11) und (3,5) (bei Berücksichtigung bis zum Gliede mit δ^2) folgt. — Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß sich (3,13) unabhängig davon ergibt, welche spezielle Form (Gaussfunktion, Rechteckfunktion usw.) wir für die Abstandsverteilungsfunktionen um die Gitterabstände ansetzen. (Dies gilt nicht mehr genau für die in T quadratische Zustandsgleichung, die wir im § 5 behandeln werden.) Einzig die Annahme (3,1) ist in (3,13) bzw. (3,14) wesentlich enthalten; der hierdurch eventuell bedingte Fehler wird jedoch geringfügig sein, zumal die potentielle Energie in erster Linie meist nur von den Abständen zwischen nächsten Nachbarn abhängt.

Die wichtigsten aus (3,13) zu berechnenden Größen sind die Kompressibilität κ , für deren reziproken Wert als Funktion von V und T man erhält:

$$(3,15) \quad \frac{1}{\kappa} = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \left[\frac{d^2 \Phi_0}{dV^2} + \frac{d^2 \ln \Phi_1}{dV^2} \cdot \frac{3}{2} RT \right],$$

sowie der Spannungskoeffizient

$$(3,16) \quad \sigma = \frac{\partial P}{\partial T} = -\frac{3}{2} R \frac{d \ln \Phi_1}{dV}.$$

Zweckmäßig wird man an Stelle des Volumens V die Gitterkonstante r_0 als Variable benutzen. Es lassen sich dann alle fraglichen Größen außer durch die Gittersummen der Gl. (3,6a u. b) durch die folgenden Gittersummen ausdrücken:

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39. S. 257. 1912.

2) Über den nach der Debyeschen Theorie sich ergebenden Ausdruck für γ vergl.: P. Debye, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität, Teubner, Leipzig u. Berlin, 1914.

$$(3,17 \text{ a, b}) \quad \frac{d\Phi_0}{dr_0} = \sum_i' \frac{r_i}{r_0} \varphi'(r_i); \quad \frac{d\Phi_0}{dr_0} = \sum_i' \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^2 \varphi''(r_i);$$

$$(3,17 \text{ c, d}) \quad \frac{d\Phi_1}{dr_0} = \sum_i' \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^2 \varphi'''(r_i); \quad \frac{d\Phi_1}{dr_0} = \sum_i' \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^3 \varphi^{IV}(r_i)$$

usw.

§ 4. Anwendung auf 2atomige Ionenkristalle

Wir wollen die Zustandsgleichung (3,13), die zunächst nur für 1atomige Substanzen abgeleitet wurde, auch auf kubische Ionenkristalle der Zusammensetzung A^+B^- anwenden. Dazu haben wir in der Gittersumme Φ_0 nach Gl. (3,6a) die Potentiale $\varphi(r_i)$ durch $\varphi_{+-}(r_i)$ bzw. $\frac{1}{2}[\varphi_{++}(r_i) + \varphi_{--}(r_i)]$ zu ersetzen, je nachdem r_i einen Gitterabstand zwischen zwei ungleichen oder zwei gleichen Ionen bedeutet, und entsprechendes gilt für die übrigen Gittersummen der Gl. (3,6) u. (3,17). Eine solche wörtliche Übertragung der Theorie auf Ionenkristalle, insbesondere die einheitliche Anwendung der Beziehung (3,1) auf Abstände zwischen je zwei positiven, zwei negativen und zwei ungleichen Ionen, erscheint auf den ersten Blick bedenklich wegen der oft großen Verschiedenheit der Ionenradien bzw. allgemeiner der Kräfte zwischen verschiedenartigen Ionen. Diese Bedenken sind jedoch nicht so schwerwiegend, wie man auf den ersten Blick meinen möchte; denn die Kräfte zwischen ungleichen Ionen sind symmetrisch in den beiden Ionensorten und die Kräfte zwischen je zwei positiven und je zwei negativen Ionen sind nahezu gleich, da sie in erster Linie elektrostatischer Natur sind. Zu den elektrostatischen Kräften kommen noch die Abstoßungskräfte hinzu, die jedoch praktisch nur zwischen nächsten Nachbarn, also ungleichen Ionen wirksam sind, und außerdem die van der Waalsschen Anziehungs- (Dispersions-) Kräfte, die jedoch nur eine kleine Korrektur bedingen. Die zwischen den Ionen wirksamen Kräfte sind also angenähert symmetrisch in den beiden Ionensorten. Die Anwendung der Theorie auf Ionenkristalle erscheint uns daher unbedenklich, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß bei praktischen Berechnungen der hauptsächlichste Fehler dadurch hineinkommen wird, daß die zwischen den Ionen wirksamen Kräfte nur ungenau bekannt sind.

Wir müssen an dieser Stelle noch auf gewisse elektrostatische Gittersummen eingehen, die bei der Anwendung der Theorie auf Ionenkristalle auftreten. Wir betrachten die semikonvergenten Gittersummen

$$(4,1) \quad \alpha_n = \sum' \pm \left(\frac{r_0}{r_i}\right)^n \quad n = (1, 2, 3),$$

wobei das positive Vorzeichen für Gitterabstände zwischen entgegengesetzt geladenen und das negative Vorzeichen für diejenigen zwischen gleichgeladenen Gitterpunkten zu nehmen ist. α_1 ist die gewöhnliche Madelungsche Konstante. Die elektrostatischen Anteile der Größen Φ_0 , $\frac{d\Phi_0}{dr_0}$, $\frac{d^2\Phi_0}{dr_0^2}$ usw. [vgl. Gl. (3,6a) u. (3,17a, b)] lassen sich durch α_1 , diejenigen von Φ_1 , $\frac{d\Phi_1}{dr_0}$, $\frac{d^2\Phi_1}{dr_0^2}$ usw. durch α_2 und diejenigen von Φ_2 , $\frac{d\Phi_2}{dr_0}$, $\frac{d^2\Phi_2}{dr_0^2}$ usw. durch α_3 ausdrücken. Die Gittersummen α_n können nach einem verallgemeinerten Ewaldschen Verfahren berechnet werden, worüber an anderer Stelle berichtet wird¹⁾. Dort werden auch Zahlenwerte für die α für Gitter vom NaCl- und CsCl-Typus angegeben. Die Benutzung derselben zur Berechnung thermischer Konstanten von Ionenkristallen ist für eine spätere Arbeit in Aussicht genommen²⁾.

**§ 5. In T quadratische Zustandsgleichung;
Abweichung vom Dulong-Petitschen Gesetz**

Im § 3 hatten wir die lineare Zustandsgleichung dadurch erhalten, daß wir die Reihe für die potentielle Energie U_q nach dem δ^2 proportionalen Gliede abbrachen. Wir werden nun das nächst höhere Glied mit δ^4 hinzunehmen, was zu einem T^2 proportionalen Zusatzglied in der Zustandsgleichung sowie zu einer in T linearen Formel für die spezifische Wärme führt. Wir dürfen jetzt allerdings nicht mehr voraussetzen, daß die Genauigkeit der Gl. (3,8) für S_q für diesen Fall noch ausreicht; wir machen daher an Stelle von (3,8) den (bis auf eine additive Konstante zu verstehenden) genaueren Ansatz

$$(5,1) \quad S_q = \frac{3}{2} R \left[\ln \delta^2 + \mu \frac{\delta^4}{r_0^4} \right],$$

wobei μ eine nur vom Gittertyp abhängige Konstante bedeutet, die wir (obgleich ihre Berechnung nicht unmöglich erscheint) vorerst als empirisch gegeben betrachten. Wie man sieht, ist (5,1) in Übereinstimmung mit (1,4) von der Form

$$(5,1') \quad S_q = R \ln r_0^3 + f \left(\frac{\delta}{r_0} \right),$$

wobei δ/r_0 ein „Relativparameter“ $\xi^{(r)}$ ist (vgl. den Schluß von § 1). Daß wir das Zusatzglied in (5,1) dem *Quadrat* von δ/r_0 proportional gesetzt haben, werden wir weiter unten begründen.

1) Erscheint etwa gleichzeitig in der Ztschr. f. Kristallogr.

2) Demnächst voraussichtlich in der Physikal. Ztschr.

Aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial F_q}{\partial (\delta^2)} = \frac{\partial U_q}{\partial (\delta^2)} - T \frac{\partial S_q}{\partial (\delta^2)} = 0$$

folgt mit (5,1) und (3,5) an Stelle von (3,11):

$$(5,2) \quad \delta^2 = \frac{\frac{3}{2} R T}{\Phi_1} + \left(\frac{\mu}{r_0^2 \Phi_1^2} - \frac{2 \Phi_2}{\Phi_1^3} \right) \cdot \left(\frac{3}{2} R T \right)^2,$$

setzt man dies in (3,5) ein, so erhält man U_q als Funktion von T und daraus weiter:

$$(5,3) \quad C_V = 3 R + \frac{9}{2} R^2 \cdot \left(\frac{\mu}{r_0^2 \Phi_1} - \frac{\Phi_2}{\Phi_1^2} \right) T.$$

Als Zustandsgleichung $P = P(V, T)$ ergibt sich Gl. (3,13) mit einem in T quadratischen Zusatzgliede; wir verzichten darauf, dieses explizit anzuschreiben, da es aus (5,3) mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung

$$(5,4) \quad \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} = \frac{1}{T} \frac{\partial C_V}{\partial V}$$

zu entnehmen ist.

Die aus (5,3) sich ergebende *lineare* Abweichung der spezifischen Wärme vom Dulong-Petitschen Wert ist in Übereinstimmung sowohl mit dem Experiment, wie mit den hierauf bezüglichen Theorien von Born und Schrödinger¹⁾. Hierdurch ist unser Ansatz (5,1) gerechtfertigt; denn hätten wir das Zusatzglied der Entropie S_q nicht quadratisch, sondern linear in δ/r_0 angesetzt, so hätte sich eine zu \sqrt{T} proportionale Abweichung vom Dulong-Petitschen Gesetz ergeben. Den gleichen Effekt würde übrigens eine Unsymmetrie in den Abstandsverteilungen um die Gitterabstände haben; eine solche Unsymmetrie dürfte jedoch stets sehr schwach und ihr Einfluß demgemäß gering sein. — Experimentell ergibt sich übrigens, soweit bekannt ist, stets ein linearer *Anstieg* der spezifischen Wärme. Da, wie man leicht einsieht, die Größen Φ_1 und Φ_2 stets positiv sind, muß offenbar die Konstante μ positiv und groß genug sein, um das zweite Glied in der Klammer neben T in Gl. (5,3) zu überwiegen.

§ 6. Der flüssige und der gasförmige Zustand; Schmelzpunkt und Verdampfungspunkt

Wie aus den röntgenanalytischen Untersuchungen von P. Debye und anderen bekannt ist, ist die Verteilung der Atomabstände im flüssigen Zustande derjenigen im festen Zustande sehr ähnlich; der

1) M. Born u. F. Brody, Ztschr. f. Phys. 6. S. 132. 1921; E. Schrödinger, Ztschr. f. Phys. 11. S. 170. 1922.

flüssige Zustand unterscheidet sich hiernach vom festen in der Hauptsache nur in der wesentlich größeren Schwankungsbreite der Abstandsverteilungen um die Gitterabstände. Wir werden daher die in den vorangehenden Paragraphen auf den festen Zustand angewandte Beschreibungsweise auch auf den flüssigen Zustand ausdehnen und versuchen, auf diese Weise zu einem Verständnis des Schmelzpunktes zu gelangen. Da es uns hierbei vorerst nur auf das Qualitative ankommt, werden wir möglichst vereinfachte Verhältnisse voraussetzen. — Wir betrachten ein 1atomiges System, das in einer dichtesten Kugelpackung kristallisieren möge, und dessen flüssiger Zustand ebenfalls einer verschmierten dichtesten Kugelpackung entsprechen möge. Weiter nehmen wir an, daß die Potentialfunktion $\varphi(r)$ rasch genug nach größeren Werten von r hin abklingt, so daß praktisch nur die $6N$ kürzesten Atomabstände in der Umgebung des kürzesten Gitterabstandes r_0 etwas zur potentiellen Energie U_q beitragen. Zur Charakterisierung der Zustände unseres Systems genügt dann die Kenntnis einer Verteilungsfunktion für diese $6N$ kürzesten Abstände. Diese Verteilungsfunktion wollen wir der Einfachheit halber rechteckförmig ansetzen, d. h. die kürzesten Abstände als gleichmäßig auf den Bereich zwischen $r_0 - \delta$ und $r_0 + \delta$ verteilt betrachten. Die potentielle Energie U_q berechnet sich dann aus der Formel

$$(6,1) \quad U_q = 6N \cdot \frac{1}{2\delta} \int_{r_0 - \delta}^{r_0 + \delta} \varphi(r) dr.$$

Das spezifische Volumen sei durch den Parameter r_0 als den kürzesten Gitterabstand einer dichtesten Kugelpackung gegeben gemäß

$$(6,2) \quad V = \frac{N}{\sqrt{2}} r_0^3.$$

Die Zustände unseres Systems sind hiernach durch die beiden Parameter r_0 und δ charakterisiert. Zweckmäßig werden wir an Stelle des letzteren den Relativparameter

$$\xi = \frac{\delta}{r_0}$$

eingeführen. Kleine Werte dieses Parameters $\xi \ll 1$ werden wir, wie bisher dem festen Zustande, größere Werte von ξ dem flüssigen Zustande zuschreiben. Darüber hinaus werden wir auch den gasförmigen Zustand mit in unsere Beschreibung einbeziehen und annehmen, daß dieser durch nahe bei 1 gelegene Werte von ξ (bei zugleich großem r_0 und δ) charakterisiert ist. Eine solche Beschreibung des Gaszustandes ist natürlich sehr grob, und wir können

nicht erwarten, daß sie die feineren Züge richtig wiedergibt. Es genügt uns hier jedoch zur Charakterisierung des Gaszustandes, diesem ein großes spezifisches Volumen V bei zugleich nahezu verschwindender potentieller Energie U_q zuzuschreiben, und diese Züge werden von unserer Beschreibung richtig wiedergegeben. Daß auf diese Weise eine qualitative Beschreibung der Verhältnisse beim Gaszustand möglich ist, liegt vor allem daran, daß bei diesem das volumenabhängige Entropieglied $R \ln V$ die übrigen von der speziellen Form der Abstandsverteilung abhängigen Glieder von S_q bei weitem überwiegt. —

Entscheidend wichtig ist es nun, in welcher Weise der Koordinatenanteil S_q der Entropie von den Parametern der Abstandsverteilung abhängt. Nach (1,4) muß S_q von der Form sein:

$$(6,3) \quad S_q = 3R [\ln r_0 + f(\xi)],$$

wobei der erste Anteil das volumenabhängige Glied $R \ln V$ darstellt, während der zweite Anteil $3R \cdot f(\xi)$ von dem Relativparameter ξ allein abhängt. Die Funktion $f(\xi)$, wie wir sie im folgenden verwenden, ist in Abb. 1 graphisch dargestellt, wobei $\ln \xi$ als Abszisse

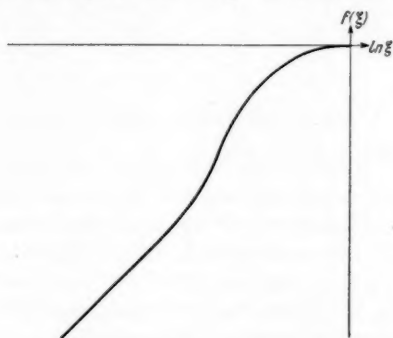


Abb. 1. $f(\xi)$ als Funktion von $\ln \xi$

gewählt ist. Die Kurve der Abb. 1 geht im Bereich kleiner ξ in eine um 45° geneigte Gerade über, d. h. es ist dort $f(\xi) \approx \ln \xi$ in Übereinstimmung mit Gl. (3,8). Bei der Bestimmung des weiteren Verlaufes von $f(\xi)$ haben wir Ergebnisse einer bisher unveröffentlichten Arbeit mit benutzt, in welcher der flüssige Zustand in vom Gaszustande ausgehenden Näherungen behandelt wird. Danach ergibt sich, daß $f(\xi)$, wie es die Abb. 1 zeigt, mit wachsendem ξ zunächst stärker als $\ln \xi$ ansteigt [dies stimmt übrigens mit (5,1) mit positivem μ überein], sodann aber bei weiter wachsendem ξ

wieder abbiegt und sich einem konstanten Grenzwert nähert, der bei $\xi = 1$ erreicht wird. Bei Werten von ξ nahe bei 1 wird also S_q angenähert von ξ unabhängig und allein durch das Volumenglied $R \ln V$ dargestellt. Eine genauere Bestimmung des in Abb. 1 wiedergegebenen Verlaufes der Funktion $f(\xi)$ werden wir in der oben angekündigten Arbeit nachholen. Wie wir im folgenden sehen werden, liegt in der Abweichung der Funktion $f(\xi)$ von $\ln \xi$ der eigentliche Grund für das Auftreten des Phasensprunges fest-flüssig. Das Auftreten des Verdampfungspunktes hat andere Gründe, und zwar spielt hierbei vor allem das volumenabhängige Entropieglied $R \ln V$ eine wesentliche Rolle. —

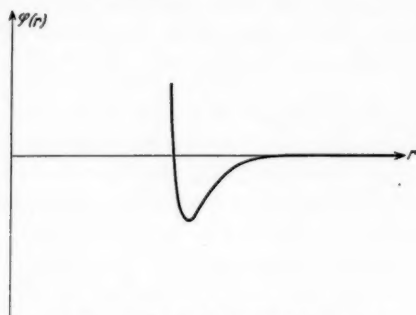


Abb. 2. Die Potentialfunktion $q(r)$

Nach dieser Vorbereitung sind wir in der Lage, die im Gleichgewicht realisierten Zustände unseres Systems in Abhängigkeit vom Druck P und der Temperatur T zu bestimmen, sobald die zwischen den Atomen des Systems wirksame Potentialfunktion $q(r)$ bekannt ist. In Abb. 2 ist der typische Verlauf einer solchen Potentialfunktion in Form einer graphischen Darstellung wiedergegeben. Aus dieser lassen sich auf graphischem Wege die Kurven $U_q(r_0, \xi) = \text{const}$ ableiten, die wir zweckmäßig in ein Diagramm mit der Abszisse $\ln \xi$ und der Ordinate $\ln r_0$ eintragen, wie es in Abb. 3 wiedergegeben ist. In das gleiche Diagramm sind zugleich die Kurven $S_q = \text{const}$ (strichpunktiert) eingetragen, wie sie sich aus Gl. (6,3) zusammen mit Abb. 1 ergeben. — Zur Bestimmung der im Gleichgewicht realisierten Zustände wählen wir jetzt zweckmäßig das thermodynamische Gleichgewichtskriterium

$$(6,4) \quad „W_q \equiv U_q + P V = \text{Min. bei festem } P \text{ und } S_q.“$$

Wir beschränken uns zunächst auf den Fall, daß der Druck P verschwindet, so daß einfach $W_q = U_q$ ist. Wie zu erwarten, wird

sich dabei eine stabile feste und flüssige Phase nur ergeben, sofern der Übergang in den Gaszustand gehemmt ist. Nachträglich werden wir unsere Überlegungen auf den Fall $P \neq 0$ für verschiedene Drucke P ausdehnen. Die Parameterwerte $\ln r_0$ und $\ln \xi$ der für den Fall $P=0$ der Gleichgewichtsbedingung (6,4) genügenden Zustände lassen sich leicht aus dem Diagramm Abb. 3 ablesen und sind dort in Form der gestrichelten Kurve eingetragen. In Abb. 4 ist die längs dieser Gleichgewichtskurve genommene Funktion $U_q(\ln \xi)$

dargestellt. Von dieser wollen wir zur Funktion $U_q(S_q)$ übergehen; im Bereich kleiner ξ sind beide Kurven identisch, da dort (bis auf

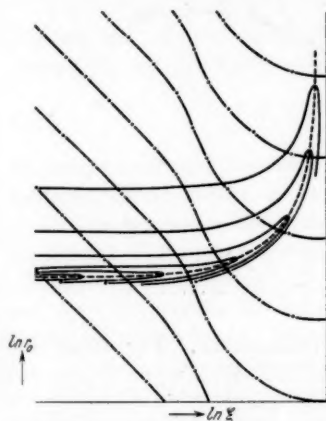
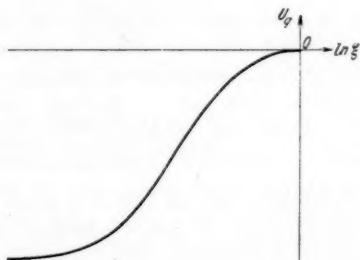


Abb. 3.

Die Kurven $U_q = \text{const}$ (—),
 $S_q = \text{const}$ (---) und die Gleichgewichtskurve
 $\ln r_0(\ln \xi)$ (.....)

Abb. 4. Die Funktion $U_q(\ln \xi)$

einen konstanten Faktor) $S_q \simeq \ln \xi$ ist. Bei größeren ξ müssen wir bei diesem Übergang den Abszissenmaßstab der Abb. 4 verzerren,

und zwar aus zwei Gründen: erstens wegen der Abweichung der Funktion $f(\xi)$ von $\ln \xi$ gemäß Abb. 1 und zweitens wegen des bei größeren $\ln \xi$ rasch anwachsenden Anteils $3R \ln r_0$ in (6,3), wobei $\ln r_0$ als Funktion von $\ln \xi$ aus der Gleichgewichtskurve in Abb. 3 zu entnehmen ist. Die ausgezogene Kurve in Abb. 5 gibt das Ergebnis dieses Übergangs von der Abszisse $\ln \xi$ zur Abszisse S_q wieder. Der dabei praktisch unverzerrte Teil der Kurve ist mit „f.“ bezeichnet und entspricht dem festen Zustande; als Folge der „ $\ln \xi$ -Verzerrung“ besitzt die Kurve einen mit „fl.“ bezeichneten zusätzlichen Buckel, der, wie wir sehen werden, den flüssigen Zustand beschreibt, und der vom Bereich des festen Zustandes durch einen (instabilen Zuständen entsprechenden) Bereich negativer Krümmung getrennt ist; schließlich in dem mit „g.“ bezeichneten

Bereich großer S_q biegt die Kurve als Folge der „ $\ln r_0$ -Verzerrung“ in der Weise ab, daß sie sich bei ebenfalls negativer Krümmung asymptotisch der Geraden $U_q = 0$ nähert; dies besagt, daß im Fall $P = 0$ keine stabile Gasphase existiert. — Ehe wir die $P = 0$ entsprechende Kurve in Abb. 5 näher diskutieren, wollen wir uns

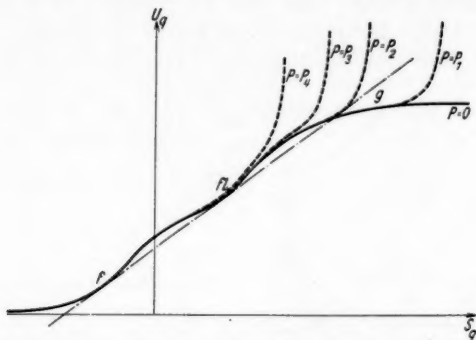


Abb. 5. Die Funktion $W_q(S_q)$ für $P = 0$ (—) und für verschiedene Drücke $P \neq 0$ (.....)¹⁾

überlegen, wie sie für $P \neq 0$ zu modifizieren ist. Für diesen Fall müssen wir in dem Diagramm der Abb. 3 die Kurven $U_q = \text{const}$ durch die Kurven $W_q = \text{const}$ ersetzen, wobei

$$W_q = U_q + PV = U_q + P \frac{N}{\sqrt{2}} r_0^3$$

ist. Der Verlauf der Gleichgewichtskurve in Abb. 3 bleibt bei dieser Ersetzung nahezu unverändert. Wir können daher die längs der Gleichgewichtskurve genommene Funktion $W_q(\ln \xi)$ einfach dadurch erhalten, daß wir zu der in Abb. 4 dargestellten Funktion $U_q(\ln \xi)$ den Anteil $PV = P \frac{N}{\sqrt{2}} r_0^3$ addieren, den wir seinerseits aus der Gleichgewichtskurve entnehmen. Von der so entstehenden Funktion $W_q(\ln \xi)$ gelangen wir zur Funktion $W_q(S_q)$ durch die gleiche Abszissenverzerrung wie im Fall $P = 0$. Das Ergebnis ist für verschiedene Drücke P durch die punktierten Kurven in Abb. 5 dargestellt. Sie unterscheiden sich von der zu $P = 0$ gehörigen Kurve bei kleineren S_q (fester und flüssiger Zustand) nur unmerklich, dagegen bei größeren S_q (Gaszustand) wesentlich, und zwar

1) Anm. b. d. Korr.: Die Ordinatenachse in Abb. 5 sollte für $P \neq 0$ mit W_q statt U_q bezeichnet sein; ferner wurde die Abszissenachse versehentlich so gelegt, daß sie nicht mit der Geraden $W_q = 0$ übereinstimmt.

biegen sie dort nach oben hin ab bei gleichzeitigem Übergang zu wieder positiver Krümmung. Diese Kurventeile entsprechen den stabilen Gasphasen bei verschiedenen Drucken P . Die anschauliche Bedeutung der Kurven Abb. 5 ergibt sich daraus, daß die zu den verschiedenen Zuständen des Systems gehörige Temperatur T durch die Neigung der Tangenten an die diesen Zuständen entsprechenden Kurvenpunkte gemäß

$$(6,5) \quad T = \left(\frac{\partial W_q}{\partial S_q} \right)_P$$

gegeben ist. Ferner hängt der Koordinatenanteil der spezifischen Wärme C_P mit der Krümmung der Kurven $W_q(S_q)$ zusammen gemäß

$$(6,6) \quad (C_P)_q = \frac{\partial W_q}{\partial S_q} / \frac{\partial^2 W_q}{\partial S_q^2}.$$

Existieren mehrere Zustände, die zur gleichen Temperatur, d. h. mehrere Kurvenpunkte, die zur gleichen Tangentenneigung gehören, so ist der bei dieser Temperatur stabilste Zustand derjenige, dessen zugehörige Tangente am niedrigsten verläuft. (Dies folgt aus der Gleichgewichtsbedingung „ $G_q = W_q - T S_q = \text{Min.}$ bei festem P und T .“) In Fällen, in denen eine gemeinsame Tangente an eine Kurve $W_q(S_q)$ existiert, haben wir es mit einem Phasensprung zu tun. Die Übergangstemperatur ist dann durch die Neigung der gemeinsamen Tangente und die Übergangswärme durch die Differenz der Ordinaten der beiden Berührungspunkte gegeben. Der Bereich zwischen den beiden Berührungspunkten entspricht instabilen Zuständen; denn die Tangente selbst stellt in diesem Bereich die Funktion $W_q(S_q)$ für 2phasige Zustände mit verschiedenem Mengenverhältnis der den beiden Berührungspunkten entsprechenden Phasen dar, und wegen der Bedingung „ $W_q = \text{Min.}$ bei festem S_q und P “ sind die 2phasigen Zustände die stabilen. Ein Teil der Kurve selbst ist übrigens im Zwischenbereich stets negativ gekrümmt, was nach (6,6) einem negativen Koordinatenanteil $(C_P)_q$ der spezifischen Wärme entspricht; die diesen Teilen der Kurve entsprechenden Zustände sind also nach den thermodynamischen Gleichgewichtskriterien zweiter Ordnung überhaupt nicht existenzfähig. — Wie man aus dem Verlauf der Kurven in Abb. 5 ersieht, treten je nach dem Druck P Phasengleichgewichte fest-gasförmig oder flüssig-gasförmig auf; ein Gleichgewicht fest-flüssig existiert nur, sofern der Übergang in den Gaszustand gehemmt ist. Eine Ausnahme hiervon bildet allein der bei einem ganz bestimmten Druck P (P_2 in Abb. 5) realisierte Fall, daß eine gemeinsame Tangente an drei Punkte der Kurve $W_q(S_q)$ existiert (Tripelpunkt). Bei genügend

hohen Drucken (P_4 in Abb. 5), nämlich solchen, die oberhalb des kritischen Druckes liegen, verschwindet der instabile Bereich, der die flüssigen von den gasförmigen Zuständen trennt, so daß der Übergang zwischen beiden kontinuierlich erfolgt. Der gleiche Fall muß übrigens auch — allerdings erst bei sehr hohen Drucken — für den Übergang fest-flüssig eintreten. — Zum Schluß sei noch erwähnt, daß für den Fall, daß nicht der Druck, sondern das Volumen festgehalten wird, *kein* Phasensprung fest-flüssig resultiert. Für diesen Fall ist die Kurve $U_q(\ln \xi)$ der Abb. 4, die längs der gestrichelten Gleichgewichtskurve in Abb. 3 genommen war, durch eine andere, längs einer Geraden $\ln r_0 = \text{const}$ zu nehmende Funktion $U_q(\ln \xi)$ zu ersetzen, und die letztere steigt mit wachsendem $\ln \xi$ sehr viel steiler an als die erstere, in Abb. 4 dargestellte Funktion. (Der Grund hierfür liegt in der Unsymmetrie der in Abb. 1 dargestellten Potentialfunktion $\varphi(r)$ und insbesondere in deren sehr steilem Anstieg in Richtung abnehmender r .) Die Verzerrung des Abszissenmaßstabes beim Übergang von der neuen Funktion $U_q(\ln \xi)$ zur entsprechenden Funktion $U_q(S_q)$ reicht jetzt nicht mehr aus, um zwischen den Bereichen des festen und des flüssigen Zustandes einen instabilen Zwischenbereich negativer Krümmung zu erzeugen, so daß also der Übergang fest-flüssig für diesen Fall kontinuierlich erfolgt.

In diesem letzten Paragraphen dieser Arbeit kam es uns nur darauf an, die Verhältnisse beim Phasenübergang fest-flüssig qualitativ herauszuarbeiten; eine genauere Behandlung und teilweise Begründung der hier benutzten Ansätze werden wir in der bereits angekündigten späteren Arbeit bringen. Dort wird auch auf die übrige Literatur zu diesem Thema eingegangen werden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. P. A. Thiessen für die Anregung zu dieser Arbeit sowie Herrn Prof. P. Debye für wertvolle Hinweise meinen herzlichsten Dank abstatten.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Eingegangen 10. Mai 1939)

Über die Struktur der Triplettbanden ($d^3\Pi \rightarrow a^3\Pi$) des Kohlenoxyds

Von L. Gerö

(mit Versuchsergebnissen der Dissertation von F. Szabó)

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität
für technische und Wirtschaftswissenschaften in Budapest)

(Mit 2 Abbildungen)

Nachdem die ursprünglich von Merton und Johnson nur bei kleiner Dispersion beobachtete „Triplettbanden“ des CO lichtstark angeregt und bei großer Dispersion aufgenommen werden konnten, wurde auch die Rotationsanalyse des Systems durchgeführt. Es handelt sich um einen $d^3\Pi_{\text{inv.}} \rightarrow a^3\Pi_{\text{norm.}}$ -Übergang zwischen zwei $^3\Pi$ -Termen in dem allgemeinen intermediären Fall von Hund. Dementsprechend können 27 Zweige — die wegen der Δ -Aufspaltung selbst noch doppelt sind — beobachtet werden. Die Δ -Aufspaltung des oberen $d^3\Pi_{\text{inv.}}$ -Zustandes bleibt überall unmeßbar klein. Die Meßergebnisse der Banden (0,0), (1,0), (3,0), (4,0) und (6,1) werden angegeben. Die erhaltenen Konstanten des $d^3\Pi_{\text{inv.}}$ -Termes sind: $B_e = 1,2615 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 0,0170 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e = 1105,82 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 8,272 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e y_e = 0,1125 \text{ cm}^{-1}$. Der Abstand $d^3\Pi(v=0, J=0) - X^1\Sigma(v=0, J=0)$ ist $64013,3 \text{ cm}^{-1}$. Der Kopplungsparameter Y wächst mit steigender Schwingungsquantenzahl. In der Bande (3,0) liegt eine Störung vor, die als eine Überkreuzung des $d^3\Pi(v=3)$ mit dem $a^3\Pi(v=12)$ -Zustande zu erklären ist.

Die „Triplettbanden“ des CO wurden zuerst in 1923 von Merton und Johnson¹⁾ beobachtet. Seitdem findet man in der Literatur kaum mehr, daß es sich um ein CO-Bandensystem handelt, deren Endzustand mit dem gemeinsamen Endzustand aller CO-Triplett-systemen, also mit dem $a^3\Pi$ -Term identisch ist und außerdem, daß der obere Zustand höchstwahrscheinlich ebenfalls ein $^3\Pi$ -Term — $d^3\Pi$ -Term genannt — ist. Als Asundi²⁾ die III. Pos. CO-Banden als Quintettbanden analysierte, wurden zwar diese Banden eine kurze Zeit lang [z. B. von Johnson³⁾] als $^5\Pi \rightarrow ^5\Pi$ -Übergänge angesehen, seit der richtigen Analyse der III. Pos.-Banden von Dieke und Mauchly⁴⁾ wurden sie aber allgemein für $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi$ -Banden gehalten.

1) R. T. Merton u. R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**. S. 383. 1923.

2) R. K. Asundi, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**. S. 277. 1925.

3) R. C. Johnson, Trans. Faraday Soc. **25**. S. 649. 1929.

4) G. H. Dieke u. J. W. Mauchly, Phys. Rev. **43**. S. 12. 1933.

Merton und Johnson erhielten die Banden besonders stark in einer Geißlerentladung zwischen Kohleelektroden in Wasserstoff- und Heliumatmosphäre. Unsere Entladung brannte dagegen vorwiegend in Neogas mit Spuren von Sauerstoff; die Banden erschienen aber

unter günstigen Bedingungen (möglichst niedriger Druck) ebenso stark auch in Entladungen, die kein Edelgas enthielten. Im letzteren Falle waren die Überlagerungen mit den Angström- und Asundibanden ziemlich störend, während an den Platten, die mit der Neonentladung erhalten wurden, die übermäßig verbreiterten Neonlinien bzw. deren Geister einige Schwierigkeiten bereiteten. Man konnte aber diese störenden Überlagerungen während der Analyse der äußerst linienreichen und verwickelten Banden durch sorgfältigen Vergleich der beiden Aufnahmetypen ausschalten.

Die von Merton und Johnson beobachteten zwei „Serien“ von Tripletbanden entsprechen zwei v' -Bandenzügen: Die Banden der „A-Serie“ haben ihren Endzustand am $a^3\Pi(v=0)$ -Term, die der „B-Serie“ am $v=1$. Man erkennt zwischen den von Merton und Johnson ausgemessenen, aber nicht eingeordneten Bandenkanten auch ein Glied einer „C-Serie“, d. h. einer Bande mit $v'=2$, so daß das Kantenschema der CO-Tripletbanden sich etwa laut der Tab. 1 aufstellen läßt.

Die Wellenzahlen der Tab. 1 sind aus der Arbeit von Merton und Johnson (a. a. O.) entnommen. Die für jede Bande angegebene

Tabelle 1
Kantenschema
der CO-Tripletbanden

$v' \backslash v''$	0	1	2
0	15465 15540 15611 15623		
1	16560 16633 — 16716		
2	17630 17702 17770 17783		
3	18682 18755 18829 18837		
4	19715 19786 19860 19869	18000 18070 18145 18153	
5	20726 20798 — 20882	19012 19085 — 19169	
6	21721 21797 21865 21879	20007 20079 20154 20163	
7		20981 21058 — 21140	
8		21939 22014 22087 22095	20256 20332 — —

den Verdoppelung des $a^3\Pi$ -Endtermes vollkommen übereinstimmt, daß also die A -Verdoppelung des $d^3\Pi$ -Termes überall unmeßbar klein bleibt.

Die Rotationskonstanten, ferner die A - und Y -Werte des $d^3\Pi$ -Zustandes sind aus den Kombinationsdifferenzen und $F_1 - F_3$ -Differenzen auf Grund der Formel von Budó¹⁾ berechnet. Das Ergebnis befindet sich in der Tab. 7. Die Nulllinien der einzelnen Banden wurden derart berechnet, daß man den Mittelwert aller 9 Q -Zweige bildete und diese Zahlenreihe auf $J = 0$ extrapolierte. Auf Grund dieser Nullstellen konnten die Schwingungstermdifferenzen des $d^3\Pi$ -Termes berechnet werden. Man fand, daß eine Formel dritten Grades die Schwingungsintervallen sehr gut wiedergibt. Diese Formel für die $v'' = 0$ -Banden des $d^3\Pi \rightarrow a^3\Pi$ -Systems lautet:

$$\nu_{v,0} = 14987,66 + 1105,82\left(v + \frac{1}{2}\right) - 8,272\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - 0,1125\left(v + \frac{1}{2}\right)^3.$$

Die aus der Formel berechneten Zahlenwerte sind ebenfalls in der Tab. 7 aufgenommen worden. Die Termhöhen von $X^1\Sigma(v = 0, J = 0)$ aus gerechnet wurden mit Hilfe der von den Cameronbanden bestimmten Zahlenwerten erhalten.

Tabelle 2

0 \rightarrow 0

J	R_{1d}	R_{1c}	Q_{1c1d}	Q_{1d1c}	P_{1d}	P_{1c}
2	—	—	15537,86	15539,63	—	—
3	—	—	536,30	537,86	15528,71	15530,36
4	—	—	533,60	535,21	523,70	525,56
5	15543,61	—	529,83	531,35	517,93	519,49
6	541,40	15542,82	525,05	526,31	511,25	512,76
7	538,50	539,75	519,49	520,80	502,90	504,50
8	534,38	535,89	513,09	514,59	494,36	495,86
9	529,83	531,07	506,17	507,43	484,95	486,30
10	524,22	525,56	498,25	499,60	474,65	475,89
11	517,93	519,21	489,81	490,94	463,63	464,73
12	510,68	512,17	480,04	481,22	451,98	452,90
13	502,90	504,01	469,68	470,79	438,93	440,12
14	494,12	495,23	458,46	459,54	425,22	426,31
15	484,49	485,60	446,40	447,42	410,82	411,72
16	473,97	474,95	433,44	434,48	395,32	396,32
17	462,55	463,63	419,66	420,66	379,16	380,29
18	—	—	405,06	405,94	362,11	362,97
19	—	—	389,56	390,44	344,20	345,15
20	—	—	373,14	374,04	325,40	326,27
21	—	—	—	—	305,67	306,52

1) A. Budo, Ztschr. f. Phys. 96. S. 219. 1935.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

J	${}^Q R_{1d2c}$	${}^Q R_{1c2d}$	${}^P Q_{1c2c}$	${}^P Q_{1d2d}$	${}^O P_{1d2c}$	${}^O P_{1c2d}$
1	15503,53		—		—	
2	503,93		15496,87		—	
3	503,53		494,12		15487,03	
4	501,95		490,42		480,83	
5	499,27	499,38	485,40		473,61	
6	495,76	495,96	479,32	479,51	465,45	
7	491,17	491,41	472,31	472,61	455,91	—
8	485,60	485,95	464,40	464,73	445,67	445,86
9	479,13	479,51	455,53	455,91	434,48	434,81
10	471,66	472,24	445,67	446,03	421,85	422,46
11	463,19	463,63	434,81	435,29	408,81	409,30
12	453,83	454,31	423,03	423,51	394,79	395,13
13	443,50	444,06	410,32	410,82	379,45	380,04
14	432,24	432,82	396,58	397,19	363,41	363,93
15	420,05	420,66	381,97	382,54	346,31	346,93
16	406,92	407,67	366,45	367,08	328,45	329,02
17	392,95	393,54	349,92	350,64	309,47	310,14
18	377,96	378,67	332,64	333,31	289,82	290,32
19	362,11	362,87	314,37	315,12	268,93	269,66
20	345,37	346,11	295,21	295,91	247,42	248,17
21	327,77	328,45	275,14	275,82	224,81	225,52
22	309,19	309,99	254,16	254,84	201,65	202,34
23	289,82	290,54	—	—	177,39	178,17
24	269,24	270,03	209,48	210,23	—	—
25	247,70	248,58	185,67	186,40	125,99	126,56
26	225,33	226,17	160,88	161,75	—	—
27	202,13	202,92	135,48	136,26	—	—

J	${}^P R_{1d3d}$	${}^P R_{1c3c}$	${}^O Q_{1c3d}$	${}^O Q_{1d3c}$	${}^N P_{1d3d}$	${}^N P_{1c3c}$
2	15468,82		15461,61		—	
3	467,13		457,78		15450,47	
4	464,16		452,46		443,03	
5	459,93		445,86		434,13	
6	454,46		438,08		423,99	
7	447,89		429,08		412,69	
8	440,12		418,95		400,25	
9	431,26		407,67		386,44	
10	421,31		395,32		371,67	
11	410,32		381,97		355,96	
12	398,29		367,48		339,13	
13	385,26		352,05		321,29	
14	371,26		335,66		302,52	
15	356,25		318,18		282,67	
16	340,23		299,87		—	
17	—		280,44		—	

J	${}^S R_{2c1d}$	${}^S R_{2d1c}$	${}^R Q_{2d1d}$	${}^R Q_{2c1c}$	${}^Q P_{2c1d}$	${}^Q P_{2d1c}$
0	15579,71	15581,43	—	—	—	—
1	582,28	583,90	15576,73	15578,38	—	—
2	583,59	585,42	575,99	577,53	15570,45	15572,30

Tabelle 2 (Fortsetzung)

J	$^sR_{2c1d}$	$^sR_{2d1c}$	$^RQ_{2d1d}$	$^RQ_{2c1c}$	$^Q P_{2c1d}$	$^Q P_{2d1c}$
3	15584,27	15585,90	15574,35	15575,99	15566,38	15568,10
4	584,27	585,90	571,82	573,48	561,79	563,43
5	583,90	585,42	568,76	570,45	556,23	558,82
6	582,66	584,27	565,21	566,63	—	551,86
7	580,83	582,28	560,83	562,30	543,25	544,86
8	578,38	579,71	555,77	557,14	535,89	536,94
9	574,95	576,34	—	551,37	527,54	528,71
10	571,06	572,30	543,61	544,86	518,55	519,80
11	566,18	567,51	536,30	537,58	508,91	510,19
12	560,83	562,02	528,29	529,52	498,42	499,60
13	554,64	555,77	519,68	520,80	487,23	488,41
14	—	—	510,19	511,25	475,22	476,29
15	539,75	540,78	499,84	501,01	462,55	463,63
16	531,07	531,92	488,84	489,81	448,85	449,85
17	521,72	522,68	476,88	477,83	434,48	435,40
18	511,57	512,37	464,16	465,07	419,25	420,20
19	500,44	501,26	450,63	451,54	403,27	404,12
20	488,59	489,42	436,36	437,36	386,44	387,30
21	—	—	421,31	—	369,05	369,90

J	R_{2c}	R_{2d}	Q_{2d2c}	Q_{2c2d}	P_{2c}	P_{2d}
1	15540,15	—	15534,38	—	—	—
2	541,43	—	533,60	—	15527,76	—
3	541,98	—	531,66	—	523,70	—
4	541,23	—	528,71	—	518,55	—
5	539,63	539,75	524,54	524,66	512,17	—
6	536,94	—	519,49	519,68	504,50	—
7	533,60	533,91	513,73	513,97	496,19	496,44
8	529,52	529,83	506,96	507,37	487,03	487,23
9	524,54	525,05	499,38	499,84	477,07	477,50
10	518,55	518,94	490,94	491,41	465,75	—
11	511,57	—	481,51	481,89	—	—
12	503,93	504,50	471,32	471,66	—	—
13	495,37	495,86	460,36	460,79	—	—
14	485,95	486,56	448,58	449,15	—	—
15	—	—	435,77	436,36	—	—

J	$^Q R_{2c3d}$	$^Q R_{2d3c}$	$^P Q_{2d3d}$	$^P Q_{2c3c}$	$^O P_{2c3d}$	$^O P_{2d3c}$
2	15506,57	—	15498,72	—	15493,08	—
3	505,66	—	495,37	—	487,59	—
4	503,53	—	490,94	—	480,83	—
5	500,25	—	485,25	—	472,61	—
6	495,86	—	478,31	—	463,19	—
7	490,42	—	470,42	—	452,90	—
8	484,01	—	461,49	—	441,47	—
9	476,53	—	451,54	—	429,08	—
10	468,08	—	440,59	—	415,59	—
11	458,64	—	428,71	—	401,22	—
12	448,30	—	415,83	—	385,87	—
13	436,98	—	402,04	—	369,60	—

Tabelle 2 (Fortsetzung)

J	${}^Q R_{2c3d}$	${}^Q R_{2d3c}$	${}^P Q_{2d3d}$	${}^P Q_{2c3c}$	${}^O P_{2c3d}$	${}^O P_{2d3c}$
14	15424,73		15387,30		15352,38	
15	411,52		371,67		334,22	
16	397,47		355,07		315,12	
17	382,34	382,54	337,56	337,66	295,21	295,21
18	366,45	366,70	318,99	319,27	274,24	274,54
19	349,59	349,83	299,87	299,98	252,19	252,55
20	331,93	332,06	279,65	279,85	229,57	230,03
21	—	—	258,55	258,83	206,37	—

J	${}^T R_{3c1c}$	${}^T R_{3d1d}$	${}^S Q_{3c1d}$	${}^S Q_{3d1c}$	${}^R P_{3c1c}$	${}^R P_{3d1d}$
0	15617,66	15619,52	15614,86	15616,86	—	—
1	619,90	621,71	614,51	616,27	15611,86	15613,45
2	621,71	623,45	613,79	615,47	608,56	610,15
3	623,14	624,79	612,44	614,17	604,57	606,17
4	624,02	625,71	610,75	612,44	600,18	601,87
5	624,43	625,97	608,56	610,15	595,27	596,75
6	624,43	625,97	605,84	607,39	589,89	591,42
7	623,78	625,24	602,58	604,03	584,08	585,42
8	622,79	624,02	598,76	600,18	577,53	578,89
9	620,76	622,05	594,30	595,68	570,45	571,82
10	618,22	619,52	589,26	590,64	562,84	564,21
11	615,19	616,27	583,59	584,84	554,64	555,77
12	611,29	612,44	577,15	578,38	545,64	546,79
13	606,84	607,84	570,13	571,21	535,89	536,94
14	601,48	602,58	562,30	563,43	525,56	526,74
15	595,68	596,75	553,82	554,76	514,58	515,58
16	—	—	544,86	545,64	502,90	503,93
17	—	—	—	—	490,42	491,41

J	${}^S R_{3d2c}$	${}^S R_{3c2d}$	${}^R Q_{3c2c}$	${}^R Q_{3d2d}$	${}^Q P_{3d2c}$	${}^Q P_{3c2d}$
1	15578,38		15573,12		15570,45	
2	579,84		571,82		566,63	
3	580,83		570,13		562,02	
4	580,83		567,51		556,96	
5	580,26	—	564,21	564,49	550,87	551,09
6	578,89	—	560,29	560,45	544,33	544,56
7	576,73	576,94	555,47	555,77	536,75	536,94
8	573,75	574,09	—	—	528,71	529,13
9	570,13	570,45	543,73	544,04	519,80	520,09
10	565,59	565,87	536,51	536,94	510,19	510,68
11	560,29	560,64	528,71	529,13	499,84	500,25
12	554,23	554,64	520,09	520,61	488,59	489,08
13	—	—	510,68	511,25	476,53	477,07
14	539,63	540,15	500,44	501,01	463,63	464,40
15	531,07	531,66	489,42	490,02	450,17	450,63
16	—	—	477,50	478,15	435,77	436,36
17	—	—	—	—	420,66	421,31

Tabelle 2 (Fortsetzung)

J	R_{3d}	R_{3e}	Q_{3e3d}	Q_{3d3e}	P_{3d}	P_{3e}
2	15545,64		—	—	—	—
3	544,86		—	—	—	—
4	543,25		—	—	—	—
5	540,78		—	—	—	—
6	537,58		15518,94	—	—	—
7	533,23		512,17	—	—	—
8	528,29		504,50	—	—	—
9	522,37		495,86	—	—	—
10	515,29		486,30	15459,93	—	—
11	507,43		475,89	446,94	—	—
12	498,72		464,54	433,06	—	—
13	489,08		452,46	418,37	—	—
14	478,57		439,44	402,76	—	—
15	467,13		425,57	386,44	—	—
16	454,82		410,82	369,05	—	—
17	441,47		395,13	351,06	—	—
18	427,38		378,44	332,06	—	—
19	—		360,93	312,08	—	—
20	—		—	291,15	—	—
21	—		—	269,24	—	—

Tabelle 3

 $1 \rightarrow 0$

J	R_{1d}	R_{1e}	Q_{1e1d}	Q_{1d1e}	P_{1d}	P_{1e}
4	16634,87	16636,48	16623,18	16624,90	—	—
5	633,23	634,87	619,02	620,69	16607,77	16609,15
6	631,13	632,33	614,73	616,08	600,53	602,11
7	627,76	628,90	609,15	610,40	592,60	594,09
8	623,48	624,90	602,44	603,73	583,80	585,21
9	618,35	619,59	595,30	596,39	574,21	575,31
10	612,59	613,63	586,97	588,12	563,75	564,87
11	605,91	606,93	577,79	579,12	552,35	553,58
12	598,47	599,44	568,05	569,08	540,11	541,32
13	590,13	591,18	557,06	558,36	526,91	528,00
14	580,75	581,86	545,56	546,74	512,77	513,72
15	570,76	571,63	532,97	534,04	497,81	498,86
16	559,61	560,55	519,54	520,62	482,03	483,05
17	547,76	548,65	505,26	506,20	465,35	466,36
18	—	—	490,10	491,04	447,68	448,65
19	—	—	—	—	429,27	430,11

J	${}^Q R_{1d2e}$	${}^Q R_{1e2d}$	${}^P Q_{1e2e}$	${}^P Q_{1d2d}$	${}^O P_{1d2e}$	${}^O P_{1e2d}$
2	—	—	16586,60	—	—	—
3	—	—	583,80	16576,87	—	—
4	16591,58	—	579,90	570,76	—	—
5	588,90	—	574,93	563,50	—	—
6	584,95	585,21	568,77	569,08	554,79	—

Tabelle 3 (Fortsetzung)

J	${}^Q R_{1d2c}$	${}^Q R_{1c2d}$	${}^P Q_{1c2c}$	${}^P Q_{1d2d}$	${}^O P_{1d2c}$	${}^O P_{1c2d}$
7	16580,33	16580,54	16561,75	16562,03	16545,56	16545,90
8	574,56	574,93	553,58	553,91	534,97	—
9	567,71	568,05	544,41	544,77	523,53	523,92
10	559,92	560,22	534,22	534,70	510,95	511,42
11	551,05	551,56	523,06	523,53	497,55	497,81
12	541,32	541,64	510,95	511,42	483,05	483,39
13	530,60	531,12	497,81	498,30	467,48	467,87
14	518,86	519,54	483,69	484,27	450,96	451,42
15	506,20	506,79	468,60	469,23	433,43	434,05
16	492,55	493,17	452,57	453,24	415,01	415,72
17	478,00	478,62	435,61	436,25	—	—
18	462,53	463,10	417,71	418,36	—	—
19	445,90	446,62	—	—	—	—
20	428,58	429,27	—	—	—	—

J	${}^P R_{1d3d}$	${}^P R_{1c3c}$	${}^O Q_{1c3d}$	${}^O Q_{1d3c}$	${}^N P_{1d3d}$	${}^N P_{1c3c}$
2	16558,82	—	16551,78	—	—	—
3	557,06	—	547,76	—	16540,67	—
4	553,91	—	542,28	—	532,97	—
5	549,54	—	535,65	—	524,12	—
6	543,85	—	527,62	—	513,72	—
7	536,99	—	518,48	—	502,27	—
8	529,02	—	508,04	—	489,68	—
9	519,85	—	496,51	—	475,63	—
10	509,58	—	483,92	—	460,60	—
11	498,30	—	470,22	—	444,59	—
12	485,99	—	455,42	—	427,41	—
13	472,50	—	439,57	—	409,13	—
14	457,88	—	422,77	—	—	—
15	442,38	—	404,81	—	—	—
16	425,83	—	—	—	—	—
17	408,44	—	—	—	—	—

J	${}^S R_{2c1d}$	${}^S R_{2d1c}$	${}^R Q_{2d1d}$	${}^R Q_{2c1c}$	${}^Q P_{2c1d}$	${}^Q P_{2d1c}$
3	16674,44	16676,20	—	—	—	—
4	674,44	676,20	16662,03	16663,71	—	—
5	673,83	675,36	658,91	660,47	16646,22	16647,89
6	672,53	673,83	655,04	656,57	640,16	641,81
7	670,30	671,68	650,47	651,98	633,23	634,87
8	667,41	668,88	645,28	646,61	625,77	626,99
9	663,87	665,03	639,19	640,52	617,03	618,35
10	659,50	660,74	632,33	633,59	607,77	609,15
11	654,47	655,62	624,90	626,04	597,72	598,85
12	648,50	649,74	616,52	617,72	586,97	588,12
13	641,81	642,94	607,36	608,56	575,31	576,45
14	634,35	635,41	597,35	598,47	562,95	563,92
15	626,04	626,99	586,60	587,64	—	—
16	—	—	574,93	575,94	—	—

Tabelle 3 (Fortsetzung)

J	R_{2c}	R_{2d}	Q_{2d2c}	Q_{2c2d}	P_{2c}	P_{2d}
1	16631,37		16626,50		—	—
2	632,33		624,90		16620,06	—
3	632,33		622,43		614,97	—
4	631,37		619,02		609,15	—
5	629,57		614,73		602,44	—
6	626,99		609,53	609,77	594,69	—
7	623,18	623,48	603,43	603,73	586,22	586,60
8	618,35	619,02	596,39	596,79	—	—
9	—	—	588,53	588,90	—	—
10	—	—	579,90	580,33	—	—
11	—	—	570,13	570,47	—	—
12	—	—	559,32	559,92	—	—

J	$^Q R_{2c3d}$	$^Q R_{2d3c}$	$^P Q_{2d3d}$	$^P Q_{2c3c}$	$^O P_{2c3d}$	$^O P_{2d3c}$
2	16597,35		16590,13		16585,57	—
3	595,95		586,22		579,12	—
4	593,69		581,29		571,63	—
5	590,13		575,31		562,95	—
6	585,57		568,30		553,24	—
7	579,90		560,22		542,90	—
8	573,16		551,05		531,12	—
9	565,43		540,67		518,48	—
10	556,57		529,40		504,89	—
11	546,74		517,17		490,10	—
12	535,93		503,91		474,46	—
13	524,12		489,68		457,58	—
14	511,42		474,46		440,03	—
15	497,81		458,38		421,46	—
16	483,05		441,29		401,93	—
17	467,48		423,18		—	—
18	450,96		404,29		—	—
19	433,43		—		—	—
20	415,01		—		—	—

J	$^T R_{3d1d}$	$^T R_{3e1e}$	$^S Q_{3e1d}$	$^S Q_{3d1e}$	$^R P_{3d1d}$	$^R P_{3e1e}$
0	16709,18	16711,12	16706,66	16708,46	—	—
1	711,47	713,21	706,22	707,95	16703,63	16705,30
2	713,21	714,89	705,30	707,10	700,06	701,80
3	714,41	716,08	703,91	705,58	696,04	697,73
4	715,21	716,71	702,02	703,63	691,55	693,07
5	715,21	716,71	699,57	701,17	686,51	688,06
6	714,89	716,46	696,62	698,14	680,91	682,45
7	714,03	715,51	693,07	694,51	674,76	676,20
8	712,37	713,88	688,91	690,31	668,02	669,42
9	710,10	711,47	684,13	685,47	660,74	662,03
10	707,10	708,46	678,65	679,94	652,61	653,97
11	703,63	704,86	672,53	673,83	643,96	645,28
12	699,63	700,63	—	—	634,87	635,81

Tabelle 3 (Fortsetzung)

J	$^sR_{3d2c}$	$^sR_{3c2d}$	$^RQ_{3e2c}$	$^RQ_{3d2d}$	$^Q P_{3d2c}$	$^Q P_{3c2d}$
7	16666,87	16667,14	16645,99	16646,22	—	—
8	663,71	663,87	640,16	640,52	16619,29	16619,59
9	659,50	659,80	633,59	633,91	610,04	610,40
10	654,47	655,04	626,04	626,50	600,06	600,53
11	—	—	617,72	618,15	589,15	589,65
12	—	—	608,56	609,15	—	—
13	—	—	598,47	598,85	—	—

Tabelle 4

3 \rightarrow 0

J	R_{1d}	R_{1c}	Q_{1c1d}	Q_{1d1c}	P_{1d}	P_{1c}
1	18756,23	18758,05	—	—	—	—
2	757,14	758,87	18749,96	18751,62	—	—
3	756,86	758,43	747,74	749,51	18740,50	18742,55
4	755,86	757,74	744,34	746,23	735,12	736,84
5	754,06	755,48	740,50	741,75	728,71	730,38
6	751,37	752,62	735,12	736,84	721,62	723,11
7	747,74	749,19	729,46	730,74	713,53	714,93
8	743,09	744,34	722,70	723,91	704,23	705,65
9	737,13	738,62	714,35	715,97	694,10	695,58
10	730,74	731,99	705,65	706,92	682,87	684,30
11	723,44	—	696,14	697,20	671,15	672,28
12	715,23	716,35	685,44	686,57	658,05	659,24
13	706,35	707,38	673,90	675,09	644,16	645,30
14	695,38	696,32	661,87	662,94	629,59	630,70
15	684,30	685,44	647,52	—	614,13	615,05
16	672,28	673,29	633,39	634,27	596,77	597,61
17	659,24	660,31	617,96	618,91	579,06	579,95
18	—	—	—	—	560,44	561,41

J	$^Q R_{1d2c}$	$^Q R_{1c2d}$	$^P Q_{1c2c}$	$^P Q_{1d2d}$	$^O P_{1d2c}$	$^O P_{1c2d}$
1	18714,93	—	—	—	—	—
2	715,39	—	18708,51	—	—	—
3	714,93	—	705,65	—	18698,55	—
4	712,84	—	701,63	—	692,51	—
5	709,58	709,85	696,14	696,32	684,99	684,99
6	705,65	705,80	689,50	689,72	676,25	676,25
7	700,54	700,78	682,26	682,47	666,48	666,48
8	693,83	694,10	673,90	674,12	655,58	655,83
9	686,57	686,87	663,77	664,16	643,76	644,16
10	678,10	678,51	652,98	653,44	630,25	630,70
11	668,55	669,07	641,20	641,67	616,18	616,70
12	658,05	658,56	628,35	628,86	601,04	601,62
13	646,88	647,52	614,48	615,05	584,85	585,35
14	633,39	634,06	600,00	600,62	567,66	568,15

Tabelle 4 (Fortsetzung)

J	${}^Q R_{1d2c}$	${}^Q R_{1c2d}$	${}^P Q_{1c2c}$	${}^P Q_{1d2d}$	${}^O P_{1d2c}$	${}^O P_{1c2d}$
15	18619,86	18620,48	18583,19	18583,82	18550,06	18550,68
16	605,20	605,89	566,27	567,02	529,68	530,19
17	589,60	590,19	548,29	548,96	509,24	509,91
18	572,82	573,47	529,26	529,93	488,02	488,70
19	555,28	555,93	509,24	509,91	465,58	466,31
20	—	—	488,18	488,87	442,33	443,01

J	${}^P R_{1d3d}$	${}^P R_{1c3c}$	${}^O Q_{1c3d}$	${}^O Q_{1d3c}$	${}^N P_{1d3d}$	${}^N P_{1c3c}$
2	18680,54		18673,90		—	
3	678,51		669,48		18662,94	
4	675,09		663,77		654,70	
5	670,33		656,76		645,30	
6	664,32		648,38		634,56	
7	657,27		638,95		623,04	
8	648,38		628,35		610,02	
9	638,63		615,77		596,04	
10	627,70		602,63		579,95	
11	615,77		588,36		563,31	
12	602,63		572,82		545,51	
13	588,65		556,20		526,55	
14	572,46		539,09		506,64	
15	556,20		519,28		486,14	
16	538,61		499,58		462,78	
17	520,26		478,91		439,86	
18	500,99		457,20			
19			434,60			

J	${}^S R_{2c1d}$	${}^S R_{2d1c}$	${}^R Q_{2d1d}$	${}^Q Q_{2c1c}$	${}^Q P_{2c1d}$	${}^Q P_{2d1c}$
0	18794,30	18796,19	—	—	—	—
1	795,78	797,58	18791,43	18793,08	—	—
2	796,19	798,09	789,58	791,03	18784,96	18786,75
3	796,19	798,09	786,75	788,48	779,80	781,59
4	795,78	797,58	783,86	785,79	774,30	776,09
5	794,81	796,63	780,50	782,31	768,26	769,94
6	793,08	794,63	776,28	777,81	761,98	763,56
7	790,49	791,87	771,31	772,64	754,29	755,86
8	787,10	788,48	765,45	766,86	746,23	747,57
9	782,88	784,07	758,87	760,18	737,13	738,62
10	777,81	779,03	751,37	752,62	727,36	728,71
11	771,88	773,02	743,09	744,34	716,65	717,95
12	765,03	766,31	733,88	735,12	705,21	706,35
13	756,86	758,05	723,91	725,05	692,76	693,83
14	748,80	749,96	712,48	713,53	679,52	680,54
15	739,43	740,50	701,04	702,04	664,63	665,85
16	729,18	730,11	688,40	689,50	650,02	651,03
17	717,95	718,83	674,81	675,79	634,06	635,18

Tabelle 4 (Fortsetzung)

J	R_{2c}	R_{2d}	$Q_{2d\ 2c}$	$Q_{2c\ 2d}$	P_{2c}	P_{2d}
1	18754,29		18749,96		—	—
2	754,63		747,74		—	—
3	754,29		744,76		18737,80	—
4	753,08		741,07		731,41	—
5	750,83		736,30	736,49	724,35	—
6	747,57	747,74	730,74	730,92	716,35	716,65
7	—	—	723,91	724,35	—	—
8	—	—	715,97	716,35	—	—
9	—	—	707,92	708,35	—	—

J	$^oR_{2c\ 3d}$	$^oR_{2d\ 3c}$	$^PQ_{2c\ 3c}$	$^PQ_{2d\ 3d}$	$^oP_{2c\ 3d}$	$^oP_{2d\ 3c}$
2	18719,64		18712,84		18708,51	
3	717,95		708,35		701,63	
4	715,23		703,07		693,83	
5	711,37		696,95		684,99	
6	706,35		689,50		675,09	
7	700,10		680,92		664,16	
8	692,76		671,15		651,86	
9	684,30		660,31		638,63	
10	674,81		648,38		624,38	
11	664,16		635,34		609,00	
12	652,49		621,30		592,56	
13	639,13		606,20		575,03	
14	625,87		589,60		556,56	
15	611,12		572,82		536,43	
16	595,32		554,71		516,36	
17	578,55		535,53		494,81	
18	560,78		515,36		472,28	
19	542,43		494,27		448,91	
20	—		472,28		424,29	

J	$^TR_{3d\ 1d}$	$^TR_{3c\ 1c}$	$^SQ_{3c\ 1d}$	$^SQ_{3d\ 1c}$	$^RP_{3d\ 1d}$	$^RP_{3c\ 1c}$
0	18832,24	18833,93	18829,55	18831,22	—	—
1	834,25	836,10	829,11	830,88	18826,55	18828,19
2	835,78	837,44	828,19	829,86	823,04	824,86
3	836,72	838,33	826,55	828,19	818,84	820,56
4	837,04	838,67	824,30	825,93	813,98	815,76
5	836,72	838,33	821,52	823,04	808,81	810,40
6	835,78	837,44	818,08	819,61	802,83	804,31
7	834,25	835,78	813,98	815,41	796,19	797,58
8	831,99	833,39	809,23	810,59	788,95	790,39
9	829,11	830,31	803,71	805,06	781,00	782,31
10	825,26	826,55	797,58	798,85	772,30	773,63
11	820,73	822,04	790,49	791,87	762,90	764,10
12	815,41	816,64	782,88	784,07	—	—
13	—	—	774,30	775,44	—	—

Tabelle 4 (Fortsetzung)

J	$^sR_{3d2c}$	$^sR_{3c2d}$	$^RQ_{3c2c}$	$^RQ_{3d2d}$	$^qP_{3d2c}$	$^qP_{3c2d}$
3	18794,63		—		—	—
4	793,98		18781,00		—	—
5	792,40		777,35		—	—
6	790,39	790,49	772,30	772,64	—	—
7	787,10	787,42	766,86	767,31	18749,19	18749,51
8	783,02	783,47	760,41	760,73	740,17	740,50
9	778,34	778,65	753,08	753,48	730,38	730,74
10	772,64	773,02	744,76	745,35	719,64	719,88
11	766,02	766,31	735,74	736,30	707,92	708,51
12	758,43	758,87	725,79	726,26	—	—
13	—	—	714,93	715,39	—	—

J	R_{3d}	R_{3c}	Q_{3c2d}	Q_{3d3c}	P_{3d}	P_{3c}
3	18758,43		—		18740,50	
4	756,23		—		733,27	
5	753,08		—		725,05	
6	748,80		18730,92		715,97	
7	743,74		723,44		705,65	
8	737,50		714,93		694,55	
9	730,38		705,21		682,47	
10	722,23		694,55		669,48	
11	713,18		682,87		655,01	
12	702,91		670,33		—	
13	—		656,63		—	

Tabelle 5

4 \rightarrow 0

J	R_{1d}	R_{1c}	Q_{1c1d}	Q_{1d1c}	P_{1d}	P_{1c}
1	19789,16	19790,83	—	—	—	—
2	789,53	791,20	19782,92	19784,73	—	—
3	789,16	790,83	780,33	781,70	19773,57	19775,27
4	788,02	789,53	776,64	778,20	767,76	769,24
5	785,91	787,32	772,17	773,86	761,53	762,99
6	782,92	784,24	767,10	768,57	754,05	755,37
7	779,00	780,33	760,74	762,33	745,29	746,85
8	773,86	775,27	753,44	755,05	735,60	737,07
9	767,76	769,24	745,29	746,85	725,18	726,45
10	760,74	762,33	736,26	737,50	713,80	715,28
11	753,17	754,58	726,27	727,50	701,58	702,86
12	744,44	745,71	715,28	716,54	688,64	689,70
13	735,02	736,26	703,44	704,73	674,22	675,41
14	—	—	690,37	691,56	658,84	660,06
15	—	—	—	—	642,57	643,66

Tabelle 5 (Fortsetzung)

J	$^Q R_{1d2c}$	$^Q R_{1c2d}$	$^P Q_{1c2c}$	$^P Q_{1d2d}$	$^O P_{1d2c}$	$^O P_{1c2d}$
1	19747,54		—		—	
2	747,54		19740,96		—	
3	746,45		737,50		19731,09	
4	744,44		733,29		724,16	
5	741,35		727,96		716,54	
6	737,07		721,53		708,00	
7	731,38	731,64	713,55	713,80	697,93	
8	724,91	725,18	704,73	705,01	686,74	—
9	717,11	717,50	694,83	695,04	674,70	—
10	708,36	708,71	683,68	684,14	661,54	661,72
11	698,43	698,92	671,60	671,99	646,91	647,31
12	687,44	688,12	658,32	658,84	631,34	631,97
13	675,41	676,05	643,94	644,51	614,50	615,27
14	662,52	662,86	628,68	629,14	597,10	597,57
15	648,21	648,83	612,08	612,71	578,28	578,95
16	633,00	633,43	594,54	595,19	558,45	559,21
17	—	—	575,99	576,66	—	—

J	$^P R_{1d3d}$	$^P R_{1c3c}$	$^O Q_{1c3d}$	$^O Q_{1d3c}$	$^N P_{1d3d}$	$^N P_{1c3c}$
2	19712,56		19705,98		—	
3	710,45		701,58		19694,83	
4	706,87		695,73		686,74	
5	701,99		688,64		677,51	
6	695,73		680,09		666,81	
7	688,12		670,29		654,61	
8	679,28		659,21		641,33	
9	669,33		646,91		626,87	
10	658,04		633,43		610,97	
11	645,62		618,70		594,05	
12	631,97		602,79		575,87	
13	617,29		585,75		—	
14	601,14		567,54		—	
15	585,00		—		—	
16	566,32		—		—	

J	$^S R_{2c1d}$	$^S R_{2d1c}$	$^R Q_{2d1d}$	$^R Q_{2c1c}$	$^Q P_{2c1d}$	$^Q P_{2d1c}$
3	19828,17	19829,95	—	—	—	—
4	827,77	829,31	19815,77	19817,17	—	—
5	826,60	827,97	812,29	813,89	19800,29	19801,78
6	824,34	825,80	807,74	809,14	793,51	794,93
7	821,47	822,94	802,63	804,10	785,91	787,32
8	817,69	819,12	796,50	797,83	777,45	779,00
9	813,12	814,41	789,53	790,83	768,10	769,44
10	807,74	809,14	781,70	783,15	758,03	759,38
11	801,42	802,63	772,89	774,29	746,85	748,19
12	794,20	795,51	763,39	764,60	735,02	736,26
13	786,09	787,32	752,97	754,05	722,28	723,43
14	777,12	778,20	741,58	742,70	708,36	709,57
15	767,10	768,10	729,32	730,32	693,85	695,04

Tabelle 5 (Fortsetzung)

J	$^s R_{2c1d}$	$^s R_{2d1c}$	$^R Q_{2d1d}$	$^R Q_{2c1c}$	$^Q P_{2c1d}$	$^Q P_{2d1c}$
16	19756,25	19757,15	19716,08	19717,11	19678,28	19679,28
17	744,44	745,29	701,99	702,86	661,72	662,86
18	—	—	—	—	644,51	645,32

J	R_{2c}	R_{2d}	Q_{2d2c}	Q_{2c2d}	P_{2c}	P_{2d}
1	19785,30		19780,33		—	
2	786,09		779,00		19773,86	
3	785,91		776,64		769,24	
4	784,73		772,89		763,39	
5	782,36		768,10		756,25	
6	778,71	779,00	762,33		747,90	748,19
7	774,29	774,68	755,37	755,88	738,92	739,14
8	768,57	769,24	747,54	747,90	728,62	729,11
9	762,33	762,99	738,92	739,14	717,50	717,92
10	—	—	729,11	729,32	—	—

J	$^Q R_{2c3d}$	$^Q R_{2d3c}$	$^P Q_{2d3d}$	$^P Q_{2c3c}$	$^O P_{2c3d}$	$^O P_{2d3c}$
2	19751,26		19744,04		19739,14	
3	749,75		740,27		733,09	
4	746,85		735,02		725,52	
5	742,70		728,62		716,74	
6	737,50		721,01		706,87	
7	731,09		712,15		695,73	
8	723,43		701,99		683,27	
9	714,65		690,97		669,64	
10	704,73		678,78		655,08	
11	693,73		665,39		639,36	
12	681,61		650,95		622,57	
13	668,44		635,38		604,70	
14	654,20		618,70		585,75	
15	638,86		601,14		565,72	
16	622,57		582,43		—	
17	605,12		562,65		—	
18	586,80		—		—	
19	567,54		—		—	

J	$^T R_{3d1d}$	$^T R_{3c1c}$	$^S Q_{3c1d}$	$^S Q_{3d1c}$	$^R P_{3d1d}$	$^R P_{3c1c}$
0	19864,77	19866,55	19862,15	19863,80	—	—
1	866,81	868,45	861,65	863,40	19858,73	19860,49
2	868,02	869,75	860,49	862,15	855,27	857,18
3	868,83	870,51	858,73	860,49	851,19	852,94
4	868,83	870,51	856,40	857,98	846,46	847,91
5	868,43	870,15	853,36	855,00	840,92	842,40

Tabelle 5 (Fortsetzung)

J	$^T R_{3d1d}$	$^T R_{3c1c}$	$^S Q_{3c1d}$	$^S Q_{3d1c}$	$^R P_{3d1d}$	$^R P_{3c1c}$
6	19867,23	19868,83	19849,73	19851,19	19834,74	19836,28
7	865,30	866,81	845,39	846,82	827,97	829,31
8	862,71	864,12	840,22	841,73	820,52	821,78
9	859,37	860,49	834,54	835,90	812,29	813,49
10	855,27	856,40	827,97	829,31	803,17	804,37
11	850,08	851,19	820,52	821,78	793,51	794,63
12	—	—	812,29	813,49	782,92	783,87
13	—	—	803,17	804,37	771,18	772,17
14	—	—	793,15	794,20	758,71	759,71
15	—	—	—	783,15	745,29	746,06
16	—	—	—	771,18	731,09	731,96
17	—	—	—	—	716,08	717,11

J	$^S R_{3d2c}$	$^S R_{3c2d}$	$^R Q_{3c2c}$	$^R Q_{3d2d}$	$^Q P_{3d2c}$	$^Q P_{3c2d}$
1	19825,80		19820,52		19817,69	
2	826,60		819,12		813,89	
3	826,60		816,52		809,14	
4	825,80		813,12		803,17	
5	824,34		809,14		796,50	
6	821,47	821,78	804,10	804,37	789,16	
7	818,31	818,61	798,23	798,60	780,77	781,11
8	813,89	814,41	791,56	791,60	771,62	772,17
9	808,79	809,14	783,87	784,24	761,53	761,93
10	802,63	803,17	775,27	775,76	750,27	750,73
11	795,51	796,11	765,79	766,25	738,50	738,92
12	787,60	788,02	755,37	755,88	725,52	726,09
13	778,61	779,00	744,04	744,44	711,70	712,15
14	768,10	768,57	731,38	731,96	697,02	697,68
15	757,16	757,58	717,92	718,39	—	—
16	745,29	745,71	703,44	704,16	—	—
17	—	—	688,12	688,92	—	—

J	R_{3d}	R_{3c}	Q_{3c3d}	Q_{3d3c}	P_{3d}	P_{3c}
5	19784,73		—		—	
6	780,33		19762,99		19747,90	
7	774,98		755,05		737,50	
8	768,57		746,06		726,09	
9	760,74		735,97		713,80	
10	752,23		724,91		700,48	
11	742,24		712,56		685,69	
12	731,38		699,39		670,03	
13	719,43		684,99		653,27	
14	—		669,64		635,38	
15	—		653,27		616,70	
16	—		—		596,68	

Tabelle 6

6 → 1

J	R_{1d}	R_{1c}	Q_{1c1d}	Q_{1d1c}	P_{1d}	P_{1c}
2	—	—	20076,60	20078,40	—	—
3	—	—	073,75	075,38	20067,85	20069,35
4	20081,08	20082,73	069,97	071,72	061,59	063,37
5	078,40	080,25	065,30	067,07	054,85	056,42
6	075,04	076,60	059,73	061,47	047,07	048,62
7	070,43	071,99	053,24	054,85	038,32	039,95
8	065,60	067,07	045,97	047,51	028,72	031,00
9	059,73	060,84	037,76	039,03	018,13	019,40
10	052,43	053,65	028,43	029,72	006,66	007,98
11	044,38	045,65	018,13	019,40	19994,14	19995,38
12	035,23	036,68	006,66	007,98	980,57	981,73
13	025,20	026,36	19994,56	19995,65	966,24	967,23
14	014,09	015,23	981,00	982,44	950,67	951,65
15	002,13	003,10	966,86	967,95	934,05	934,95
16	—	—	951,65	952,86	916,49	917,66
17	—	—	935,54	936,77	—	—
18	—	—	918,46	—	—	—

J	${}^Q R_{1d2c}$	${}^Q R_{1c2d}$	${}^P Q_{1c2c}$	${}^P Q_{1d2d}$	${}^O P_{1d2c}$	${}^O P_{1c2d}$
1	20041,80	—	—	—	—	—
2	041,17	—	20035,23	—	—	—
3	039,95	—	031,47	—	20025,20	—
4	037,76	—	026,77	—	018,13	—
5	034,32	—	021,20	—	010,42	—
6	029,72	—	014,51	—	001,50	—
7	023,97	024,24	006,66	006,86	19991,34	—
8	017,21	017,46	19997,58	19997,91	980,21	980,57
9	009,25	009,55	987,43	987,77	967,95	968,45
10	000,14	000,58	976,19	976,53	954,50	955,18
11	19989,99	19990,40	963,61	964,17	939,84	940,26
12	978,78	979,13	950,19	950,67	923,98	924,50
13	966,24	966,86	935,54	936,16	907,13	907,67
14	952,86	953,30	919,90	920,34	889,12	889,64
15	938,17	938,79	903,06	903,63	870,15	870,51
16	922,45	923,22	885,18	885,83	850,08	850,74
17	905,82	906,37	866,18	866,78	828,81	829,31
18	887,93	888,63	846,10	846,82	806,55	807,24
19	—	—	825,01	825,80	783,15	783,87

J	${}^P R_{1d3d}$	${}^P R_{1c3c}$	${}^O Q_{1c3d}$	${}^O Q_{1d3c}$	${}^N P_{1d3d}$	${}^N P_{1c3c}$
2	20006,03	—	19999,77	—	—	—
3	003,80	—	995,18	—	19988,75	—
4	000,14	—	989,33	—	980,57	—
5	19995,18	—	982,09	—	971,26	—
6	988,75	—	973,51	—	960,47	—

Tabelle 6 (Fortsetzung)

J	${}^P R_{1d3d}$	${}^P R_{1c3c}$	${}^O Q_{1c3d}$	${}^O Q_{1d3c}$	${}^N P_{1d3d}$	${}^N P_{1c1c}$
7	19981,00		19963,61		19948,42	
8	971,98		952,33		934,95	
9	961,72		939,84		920,34	
10	950,19		926,14		904,31	
11	937,48		911,26		887,24	
12	923,57		895,11		868,83	
13	908,35		877,81		849,38	
14	892,23		859,37		828,81	
15	874,96		839,80		806,78	
16	856,40		819,12		783,87	
17	836,96		797,13		759,71	
18	816,52		774,29		734,32	
19	794,63		750,27		708,00	
20	771,62		726,09		680,74	
21	747,90		698,92		652,23	
22	722,83		671,60		622,57	
23	—		643,28		592,04	

J	${}^S R_{2c1d}$	${}^S R_{2d1c}$	${}^R Q_{2d1d}$	${}^R Q_{2c1c}$	${}^Q P_{2c1d}$	${}^Q P_{2d1c}$
0	20117,72	20119,65	—	—	—	—
1	119,55	121,35	20114,82	20116,64	—	—
2	120,89	122,60	113,78	115,22	20108,86	20110,23
3	121,35	123,07	111,97	113,78	104,86	106,56
4	120,89	122,60	109,22	110,96	099,73	101,36
5	119,25	120,89	105,48	106,94	—	095,36
6	116,94	118,70	100,92	102,37	087,09	088,75
7	113,78	115,22	095,36	096,86	079,25	080,65
8	109,76	111,18	089,03	090,45	070,43	071,72
9	104,86	106,16	081,87	083,16	060,84	062,39
10	099,14	100,30	073,75	075,04	050,71	052,02
11	092,30	093,57	064,79	065,94	039,46	040,52
12	084,76	085,93	054,85	056,01	027,20	028,43
13	076,12	077,17	044,02	045,10	014,09	015,23
14	066,55	067,85	032,20	033,24	000,14	001,21
15	056,01	057,18	019,40	020,46	19985,07	19986,00
16	044,75	045,97	005,53	006,86	968,86	969,93

J	R_{2c}	R_{2d}	Q_{2d2c}	Q_{2c2d}	P_{2c}	P_{2d}
1	20079,65		20075,04		—	
2	080,25		073,33		20068,75	
3	079,65		070,43		063,37	
4	078,03		066,55		057,18	
5	075,38		061,47	061,59	050,11	
6	071,72	071,99	055,48	055,75	041,80	
7	067,07	067,27	048,62	048,89	032,73	
8	061,47	061,59	040,52	041,17	—	
9	—	054,85	031,47	031,82	—	

Tabelle 6 (Fortsetzung)

J	${}^Q R_{2c3d}$	${}^Q R_{2d3c}$	${}^P Q_{2d3d}$	${}^P Q_{2c3c}$	${}^O P_{2c3d}$	${}^O P_{2d3c}$
2		20045,65		20038,69		20034,32
3		043,63		034,55		027,75
4		040,52		029,16		019,77
5		036,16		022,34		011,02
6		030,63		014,51		000,58
7		023,97		005,53	19989,33	
8		016,03	19995,38		976,94	
9		006,86	984,00		963,26	
10		19996,77	971,46		948,42	
11		985,41	957,85		932,54	
12		972,89	943,08		915,44	
13		959,45	927,24		897,34	
14		944,68	910,26		878,11	
15		928,91	892,23		857,85	
16		912,10	873,11		836,37	
17		894,17	852,94		813,89	
18	874,96	875,19	831,64		790,47	
19	—	—	808,79	809,14	765,41	765,79

J	${}^T R_{3d1d}$	${}^T R_{3c1c}$	${}^S Q_{3c1d}$	${}^S Q_{3d1c}$	${}^R P_{3d1d}$	${}^R P_{3c1c}$
0	20159,06	20160,84	20156,47	20158,14	—	—
1	160,84	162,53	155,92	157,76	20153,37	20154,82
2	161,98	163,75	154,82	156,47	150,28	151,95
3	162,53	164,16	152,86	154,60	145,52	147,16
4	162,53	164,16	150,28	151,95	140,50	142,36
5	161,67	163,30	147,16	148,70	135,02	136,60
6	160,15	161,67	143,26	144,72	128,44	130,14
7	157,91	159,32	138,59	140,02	121,77	123,07
8	154,82	156,47	133,23	134,58	113,78	115,22
9	151,19	152,52	127,08	128,44	105,48	106,56
10	146,68	147,85	120,04	121,35	095,86	097,18
11	141,19	142,36	112,37	113,52	085,93	087,09
12	135,02	136,12	103,68	104,86	075,04	076,12
13	—	—	094,26	095,36	062,89	064,02
14	—	—	083,86	084,92	050,11	051,28
15	—	—	072,57	073,75	036,68	037,76
16	—	—	060,36	061,47	022,34	023,57

J	${}^S R_{3d2c}$	${}^S R_{3c2d}$	${}^R Q_{3c2c}$	${}^R Q_{3d2d}$	${}^Q P_{3d2c}$	${}^Q P_{3c2d}$
1		20119,65		20114,82		20112,71
2		120,04		113,19		108,42
3		120,04		110,23		103,21
4		118,70		106,94		097,18
5		116,94		102,37		090,45
6		114,25		097,18		082,73
7	110,96	111,18		091,60		074,20
8	106,56	106,94	084,76	084,92	064,79	065,30
9	100,92	101,36	076,60	077,17	054,85	055,48
10	094,26	095,00	067,85	068,19	044,02	044,38

Tabelle 6 (Fortsetzung)

J	$^sR_{3d2c}$	$^sR_{3c2d}$	$^RQ_{3c2c}$	$^RQ_{3d2d}$	$^Q P_{3d2c}$	$^Q P_{3c2d}$
11	20086,77	20087,09	20057,97	20058,38	20031,82	20032,20
12	078,03	078,40	047,07	047,51	018,13	018,70
13	068,75	069,35	035,23	035,85	003,80	004,52
14	058,38	058,98	022,34	023,00	19988,75	19989,33
15	047,07	047,51	008,61	009,25	972,89	973,51
16	—	—	19993,84	19994,56	955,62	956,25

J	R_{3d}	R_{3c}	Q_{3c3d}	Q_{3d3c}	P_{3d}	P_{3c}
2	20084,92		20078,03		20073,33	
3	083,86		074,20		067,07	
4	081,48		069,35		059,73	
5	078,03		063,37		051,28	
6	073,33		056,42		041,80	
7	068,19		048,62		031,47	
8	061,47		039,46		019,77	
9	053,24		029,16		007,41	
10	044,38		017,80		19993,84	
11	034,32		005,53		979,13	
12	023,00		19991,93		963,26	
13	011,02		977,45		946,05	
14	19997,91		962,05		928,39	
15	983,61		945,35		909,42	
16	—		927,77		889,64	

Tabelle 7

v	r_e	r_e (ber.)	T_v	A_v	Y_v	B_v
0	15538,5	15538,49	64013,3	-34,6	-27,63	1,253
1	16627,4	16627,41	65102,2	-35,4	-28,75	1,236
2	—	17698,72	—	—	—	—
3	—	18751,75	—	—	—	—
4	19785,8	19785,82	68260,6	-36,1	-30,5	1,185
5	—	20800,26	—	—	—	—
6	21794,4	21794,40	70269,2	-36,5	-31,7	1,150

Auf Grund der oben angegebenen Schwingungsformel dritten Grades kann man eine Orientierung über die Konvergenz der Schwingungsterme gewinnen. Man erhält 24000 cm^{-1} ; die Dissoziationshöhe des $d^3\Pi$ -Termes soll also bei ung. 88000 cm^{-1} über dem CO-Grundzustand liegen. Bekannterweise befindet sich bei 89620 cm^{-1} die ausgeprägteste Prädissoziationsgrenze des CO-Moleküls, die zugleich die Konvergenzgrenze des $a'^3\Sigma^+$ -Termes bildet, wie in früheren Arbeiten bewiesen wurde. Auf Grund des Dissoziationswertes des CO-Moleküls: $\text{CO} [X^1\Sigma(v=0, J=0)] + 6,9\text{ Volt} \rightarrow C(^3P) + O(^3P)$, müssen bei dieser Prädissoziationsgrenze die Atomtermkombinationen $C(^3P) + O(^1S)$ und $C(^1S) + O(^3P)$

liegen, und wie in einer früheren Arbeit¹⁾ darüber berichtet wurde, muß man für $a^3\Sigma^+$ und $d^3\Pi_{\text{inv.}}$ als Dissoziationszustand $C(^5S) + O(^3P)$ annehmen, während $e^3\Sigma^-$ und $a^3\Pi_{\text{norm.}}$ in $C(^3P) + O(^1S)$ dissoziieren. Die Zuordnung des $d^3\Pi$ -Termes zu $C(^5S) + O(^3P_{\text{inv.}})$ wird neben dem Invertcharakter auch dadurch gestützt, daß — wie aus der Tab. 7 hervorgeht — die Aufspaltungskonstante A , und noch viel deutlicher der Kopplungsparameter Y , mit steigender Schwingungsquantenzahl stark zunimmt, entsprechend der großen Spinaufspaltung des $O(^3P)$ -Atomtermes.

Wie schon kurz erwähnt wurde, befindet sich am $v = 3$ -Term des $d^3\Pi$ -Zustandes eine Störung. Die Störungsstellen sind in der

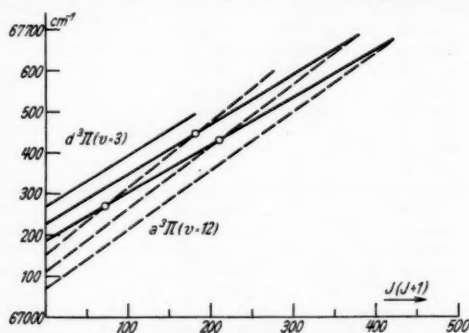


Abb. 2. Störung am $d^3\Pi(v = 3)$ -Term des CO

Tab. 4 mit Horizontallinien bezeichnet. Die Einzelheiten dieser Störung sind an der Abb. 2 im Energie $\sim J(J + 1)$ Koordinatensystem dargestellt. Die Ursache dieser Störung ist ein $^3\Pi$ -Term; wie eine kurze Extrapolation zeigt, ist dieser mit $a^3\Pi(v = 12)$ identisch.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung und mit Hilfe des Herrn Privatdozenten Dr. R. Schmid im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

1) R. Schmid u. L. Gerö, Ztschr. f. phys. Chem. (B) **36**, S. 105. 1937.

Budapest, Physikalisches Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.

(Eingegangen 3. Mai 1939)

Kondensation von übersättigten Dämpfen an Ionen¹⁾

Von Ludwig Scharrer

(Mit 3 Abbildungen)

I. Einleitung

Die Vorgänge bei der Kondensation von übersättigten Dämpfen an Ionen sind vielfach untersucht worden²⁾. Jedoch sind die Ergebnisse der verschiedenen Forscher nicht in genügender Übereinstimmung. Genaue Messungen waren deshalb erwünscht. Von besonderem Interesse erschien die Frage nach der *Bevorzugung* positiver oder negativer Ionen bei der Kondensation. Wasserdampf bevorzugt die negativen Ionen als Kondensationskerne im Gegensatz zu allen bisher gemessenen Stoffen. Es war zu untersuchen, ob Wasser wirklich die einzige Ausnahme bildet und ob ein Zusammenhang zwischen den polaren Eigenschaften der Moleküle und ihrem Verhalten bei der Kondensation besteht.

II. Hauptteil

A. Die Apparatur

Für die Untersuchungen wurde eine Nebelkammer verwendet, die in Abb. 1 im Längsschnitt dargestellt ist.

Der in Quecksilber schwimmende Kolben erzeugt durch rasche Abwärtsbewegung im Raum *A* (Inhalt etwa 1 Liter) und im angeflanschten Rohrstutzen die Expansion. Die Führung *F*, die im Verbindungsrohr *VR* gleitend eingepaßt war, verhinderte das seitliche Verklemmen des Kolbens. Wird das Ventil *Ve* im Raum *V* geöffnet, so wird die Verbindung mit einer bis auf rund 1 mm Hg evakuierten Vorvakuumflasche von 8 Litern Inhalt hergestellt. Der Druckunterschied zwischen Raum *A* und *V* bewirkt, daß der Kolben auf den Gummiring *G* aufschlägt und den Expansionsraum sicher abschließt. Wird das Ventil *Ve* geschlossen und in den Raum *V*

1) D 19, November 1937 (mündliche Prüfung 18. Nov. 1937).

2) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. A, 189. S. 265. 1897; C. T. R. Wilson, Phil. Mag. 7. S. 681. 1904; F. G. Donnan, Phil. Mag. 3. S. 305. 1902; K. Przibram, Wiener Ber. 115. S. 33. 1906; T. A. Laby, Phil. Trans. A. 208. S. 445. 1908.

Luft von Atmosphärendruck eingelassen, so steigt der Kolben in seine ursprüngliche Lage wieder hoch; die Kammer ist für eine nächste Expansion bereit. Für die gesamte Apparatur wurden blankgezogene Eisenrohre verwendet, die verschraubt oder hartverlötet waren.

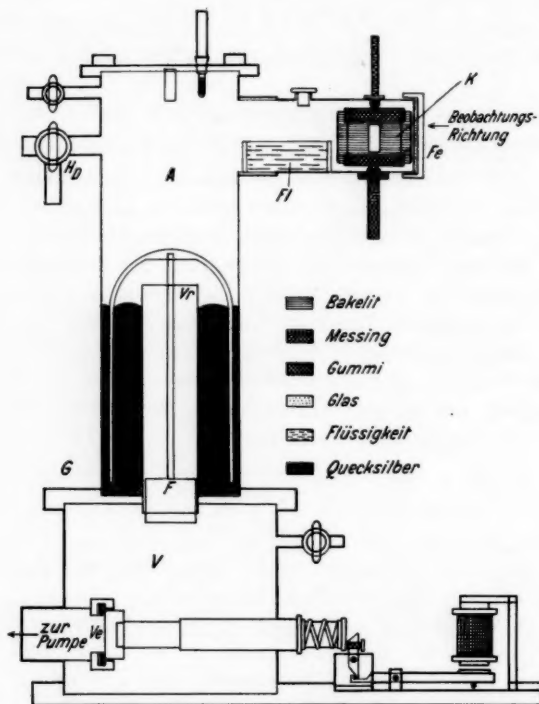


Abb. 1

Zur Messung der Druckabnahme im Expansionsraum *A* diene ein offenes Manometer; die Höhe des Quecksilbermeniskus im Manometer wurde mit einer Lupe auf $\frac{2}{10}$ mm genau abgelesen.

Über den Dreiwegehahn *HD* konnte die Größe des Expansionsverhältnisses eingestellt werden. Wird durch diesen Hahn die Kammer kurz mit einer evakuierten Flasche verbunden, so entsteht im Raum *A* Unterdruck. Der schwimmende Kolben steigt daher so weit hoch, bis wieder Druckgleichheit herrscht. Beim folgenden Expansionsvorgang ist der Kolbenweg länger, das Expansionsverhältnis

also größer. Andererseits konnte über den Dreiwegehahn sorgfältig gereinigte und getrocknete Luft von Atmosphärendruck in die Kammer eingelassen werden. Die Schwimmhöhe des Kolbens wird dadurch erniedrigt; das Expansionsverhältnis daher kleiner. Mit dieser Methode konnte bei den Messungen das Expansionsverhältnis bequem vorher eingestellt werden.

Die Beobachtung der Vorgänge während der Kondensation im Augenblicke der Expansion erfolgte durch ein Glasfenster *Fe*, das den seitlich an die Kammer angeflanschten Rohrstutzen abschließt. Die seitliche Anordnung wurde gewählt, um Verunreinigungen der zu untersuchenden Flüssigkeit im Gefäß *Fl* durch Quecksilberspritzer zu vermeiden. Die vernickelten Messingplatten des Kondensators *K*

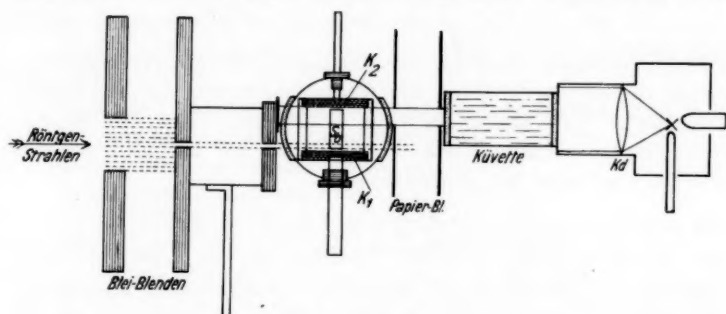


Abb. 2

wurden zur Beseitigung störender Wirbel bei der Expansion in einen Bakelitring eingelassen. Der Ring erhielt drei um 90° versetzte Schlitzes S_1 , S_2 , S_3 , durch die mit einem schmalen Röntgenstrahlbündel ionisiert, beobachtet und beleuchtet wurde. Der Plattenabstand des Kondensators betrug 14 mm. Beobachtet wurde mit einem Ablesemikroskop von 8facher Vergrößerung. Das Gesichtsfeld zusammen mit dem Beleuchtungsbündel ergab einen effektiven Beobachtungsraum von 1 cm^3 . Abb. 2 zeigt den Schnitt durch den Beobachtungskondensator senkrecht zur Beobachtungsrichtung. Die Lichtstrahlen der Bogenlampe mit angebauter Küvette (Wasserkühlung) wurden durch Papierblenden so gerichtet, daß sie nur die Hälfte des Kondensatorraumes beleuchteten. Der Strahlengang der Röntgenstrahlen zur Erzeugung der Ionen im Beobachtungsraum ist ebenfalls in Abb. 2 dargestellt. Die Strahlen wurden mit einem gasgefüllten Röntgenrohr mit 50 kV kurzzeitig erzeugt. Der Beobachtungsraum war 45 cm von der Antikathode der Röntgenröhre

entfernt. Die auf einem Kreuzschlitten befestigten Bleibenden mit einer Bohrung von 0,5 mm erlaubten ein Röntgenstrahlenbündel von maximal 1 mm Durchmesser so zu justieren, daß es nur in der Nähe der unteren Kondensatorplatte (K_1) ionisierte. Im Felde des Kondensators wurden auf diese Weise, je nach der Feldrichtung, die negativen oder positiven Ionen allein in die Nähe der oberen Platte (K_2) des Kondensators und damit in das Gesichtsfeld gebracht, so daß die Kondensation an diesen oder jenen getrennt beobachtet werden konnte. Es wurde dann jeweils das kleinste Expansionsverhältnis aufgesucht, bei dem noch eine Tröpfchenbildung auftrat. (Näheres vgl. im nächsten Abschnitt.)

B. Die zur Auswertung notwendigen Gleichungen

Die gebräuchlichste Art der Festlegung des Expansionsverhältnisses ist die Bestimmung der Volumenänderung aus der Druckabnahme in der Kammer nach der Expansion. Nach dem Boyle'schen Gesetz verhalten sich die Volumina vor und nach der Expansion umgekehrt wie die Drücke:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{b_0 - \pi_0 - \delta}{b_0 - \pi_0 - \Delta p_0}.$$

Dabei ist P_1 der Druck des Gases vor der Expansion, P_2 nach der Expansion; v_1 und v_2 die zugehörigen Volumina. Der Druck P_1 ergibt sich als Differenz des Barometerstandes b_0 und des Dampfdruckes π_0 der zu untersuchenden Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur. Die Differenz $b_0 - \pi_0$ muß noch um den Betrag δ vermindert werden; diese Korrektur berücksichtigt das Gewicht, sowie die Haftkräfte des Kolbens im Quecksilber, die dem völligen Druckausgleich entgegenwirken. Dieser Betrag wird vor jeder Expansion am Manometer abgelesen. Der Druck P_2 nach der Expansion ergibt sich wiederum als Differenz $b_0 - \pi_0$, vermindert um den Druckabfall Δp_0 durch die Expansion. Sämtliche in mm Hg abgelesenen Drucke wurden auf 0° C reduziert.

Da die Expansion adiabatisch verläuft, entspricht der Volumenzunahme eine Temperaturabnahme:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1},$$

wobei T_2 die absolute Temperatur am Ende des Vorganges, T_1 die absolute Temperatur am Anfang des Vorganges und κ das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Gases bedeuten.

Daraus läßt sich die von C. T. R. Wilson¹⁾ definierte Übersättigung S errechnen; wenn die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes angenommen wird, ist diese Übersättigung:

$$S = \frac{\pi_1}{\pi_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{v_1}{v_2} \quad \text{oder} \quad S = \frac{\pi_1}{\pi_2} \cdot \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa}.$$

κ wurde für das jeweilige Zweikomponentensystem nach einer Formel von F. Richarz²⁾ berechnet.

C. Gang einer Messung

Vor jeder Versuchsreihe wurde die Kammer völlig gereinigt und gut getrocknet. An jedem Luft-Dampf-Gemisch wurden vier Meßreihen durchgeführt:

1. Mit entionisierendem Feld und ohne Röntgenstrahlen, d. h. ohne Ionen.
2. Ohne entionisierendes Feld und ohne Röntgenstrahlen, d. h. an den stets vorhandenen natürlichen Ionen.
3. Mit positiven Ionen.
4. Mit negativen Ionen.

In jeder Meßreihe wurde mehrmals von kleinen zu großen Expansionswerten fortgeschritten und umgekehrt; dabei wurde die Zahl der sich bildenden Tröpfchen beobachtet. Auf diese Weise ließ sich die gesuchte Kondensationsgrenze genau ermitteln. Dreimalige Füllung der immer wieder gut gereinigten Kammer mit ein und derselben Flüssigkeit und die Messung der Expansionsverhältnisse ergab reproduzierbare Ergebnisse.

Beobachtet wurde jeweils die Temperatur der Kammer vor der Expansion, der Druckabfall und der Barometerstand; ferner die Zahl der Tröpfchen im ausgeblendeten Kondensatorfeldraum, was bei einiger Übung mit ausgeruhetem Auge in der kurzen Zeit ihrer Existenz gut möglich war.

III. Diskussion der experimentellen Schwierigkeiten

Die Frage nach einem genauen, oder wenigstens allgemein anwendbaren Kriterium für den jeweiligen Kondensationspunkt ist in den älteren Arbeiten auf diesem Gebiete selten besprochen worden. Es spielt zwar der „Tröpfchenpunkt“ eine Rolle, an dem die Kondensation „regenartig“ einsetzt und bei zunehmendem Ex-

1) C. T. R. Wilson, a. a. O.

2) F. Richarz, Ann. Phys. 19. S. 639. 1906.

pansionsverhältnis die Zahl der Tröpfchen ständig wächst, bis zu einem neuem Stadium der Erscheinung, dem „Nebelpunkt“, bei dem unter allen Umständen Kondensation eintritt. Dem Nebelpunkt wird in dieser Arbeit keinerlei Beachtung geschenkt, da er mit der Ionenkondensation nichts mehr zu tun hat. Erst seit Volmer und Farkas¹⁾ und später auch Becker und Döring²⁾ gezeigt haben, daß statistische Schwankungen innerhalb des übersättigten Dampfes ebenfalls Keime für die Kondensation liefern, darf von einem Kriterium für eine Kondensationsgrenze gesprochen werden. Diese Keimbildungstheorie errechnet die Übersättigung für die unterste Kondensationsgrenze mit der Annahme eines Tröpfchens im Kubikzentimeter. Da aber die Tröpfchenzahl mit dem Logarithmus³⁾ in diese Theorie eingeht, ist es angängig, bei den Experimenten als Kriterium 1—5 Tröpfchen zu nehmen.

Volmer und Flood⁴⁾ definieren als Grenze der Kondensation an den Keimen den Punkt, bei dem eine kleine Zunahme des Expansionsverhältnisses eine deutliche Zunahme der Tropfenzahl bedingt. Diese Definition liegt auch den hier angeführten Messungen zugrunde. Bei der Festlegung des Kondensationsbeginnes an den Ionen wurde die Ionisierungsdauer und die Zeit zwischen Ionisierung und Expansion derart abgeglichen, daß bei einem Kriterium von 1—3 Tröpfchen im Kubikzentimeter sich die gemessenen Werte des Expansionsverhältnisses für die unterste Grenze bei Wasserdampf (negative Ionen) innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten der meisten Autoren decken. Die einzigen von den Werten sämtlicher Autoren abweichenden Messungen der Amerikaner Anderson und Froemke⁵⁾ konnten auch mit dieser Apparatur nicht reproduziert werden; ebensowenig wie von Volmer und Flood. Anderson und Froemke erhalten für die unterste Grenze bei Wasserdampf (negative Ionen) das Expansionsverhältnis 1,2006 an Stelle des Wertes 1,251 bei sämtlichen Messungen anderer Autoren. Fraglich war es allerdings, ob auch bei der Grenze für die künstlich erzeugten Ionen ein derartiges Kriterium angebracht sei. Die Volmersche Definition gilt für die Keime bzw. Molekülaggregate, also in entionisierter Luft. Die Messungen der meisten anderen Autoren

1) M. Volmer u. A. Weber, *Ztschr. Phys. Chem. A.* **119**. S. 277. 1926; L. Farkas, ebenda **125**. S. 236. 1927.

2) R. Becker u. W. Döring, *Ann. d. Phys.* [5] **24**. S. 719. 1935.

3) R. Becker u. W. Döring, a. a. O., S. 730.

4) M. Volmer u. H. Flood, *Ztschr. Phys. Chem. A.* **170**. S. 273. 1934.

5) E. X. Anderson u. J. A. Froemke, *Ztschr. Phys. Chem. A.* **142**. S. 321. 1929.

wurden mit den natürlichen, stets vorhandenen Ionen ausgeführt. Vorversuche ließen aber erkennen, daß auch für die mit Röntgenstrahlen erzeugten Ionen diese Definition der Kondensationsgrenze angebracht war, da eine geringe Zunahme des Expansionsverhältnisses unter sonst gleichen Bedingungen eine deutliche Vermehrung der Tröpfchenzahl zur Folge hatte.

Die obere Grenze eines noch adiabatischen Verlaufes der Expansion darf auf Grund der Versuche mit einem Expansionsverhältnis von 1,65 angenommen werden. Diesbezügliche Anhaltspunkte wurden einer Arbeit von Flood¹⁾ entnommen, der durch Vergleich der berechneten und gemessenen Abkühlungstemperaturen in der Kammer nach einer Expansion die Gültigkeit der Adiabatengleichung bei seiner Apparatur bis zu einem Expansionsverhältnis von 1,4 noch ganz einwandfrei festgestellt hat. Seine Kammer arbeitete mit einem Druck von 20 mm im Raum unterhalb des Expansionskolbens, während bei mir die Kolbenbewegung mit einem Druck von 1–2 mm erzeugt wurde und daher bedeutend schneller erfolgte. Diese Tatsache muß besonders bei der Bewertung der von Przibram²⁾, Donnan³⁾ und Laby⁴⁾ gemessenen Werte beachtet werden, da die Nebelkammern dieser Forscher mit Glaskolben arbeiteten; die Geschwindigkeit der Kolbenbewegung muß dann aus Festigkeitsgründen bedeutend langsamer erfolgen.

Eine weitere wichtige Frage ist die nach der Reinheit der zu untersuchenden Substanzen. In allen Fällen wurden Kahlbaum-Präparate benutzt, die nochmals destilliert und gut getrocknet wurden, wenn es sich als notwendig erwies. Ob sich in der Apparatur Veränderungen der Substanz ergaben, wurde dadurch geprüft, daß sie mehrere Tage sich selbst überlassen blieb und danach neuerdings gemessen wurde. In den meisten Fällen ließen sich die Werte innerhalb der Fehlergrenzen reproduzieren; wenn Abweichungen auftraten, dann ließen sie sich durch längeres Trocknen der Apparatur immer beseitigen.

IV. Meßergebnisse

Die Auswertung der gemessenen Daten soll am Beispiel Chloroform-Luft für die negativen Ionen erläutert werden.

In der Tab. 1 steht in der ersten Kolonne der auf 0° C reduzierte Barometerstand b_0 ; t_k ist die Temperatur in der Kammer

1) H. Flood, Diss. Techn. Hochschule Berlin 1933.

2) K. Przibram, a. a. O.

3) F. G. Donnan, a. a. O.

4) T. A. Laby, a. a. O.

Tabelle 1

b_0	t_z	Δp_0	Zahl in cm^3	δ	π_1	E	Fäll- lung	Mittelwerte	Mittelwert für negative Ionen
719,7	19	176,7	$< 10^1$	4,2	153,7	1,445	I	$1,452 \pm 0,0022^1)$	$1,454 \pm 0,0012$
717,7	19,5	178,2	3	4,2	156,4	1,456	I		
717,2	19,2	178,0	4	4,2	154,4	1,450	I		
715,4	19,3	178,0	4	4,2	155,0	1,450	I		
716,1	19,3	180,2	5	4,2	155,0	1,462	I		
715,2	19,3	176,4	4	4,2	155,0	1,450	I		
715,2	19,3	176,7	4	4,2	155,0	1,450	I		
715,3	19,3	179,0	5	4,2	155,0	1,459	I		
715,9	18,4	176,0	5	4,2	149,3	1,442	I		
722,8	18,0	176,5	3	5	146,8	1,432	II	$1,456 \pm 0,0074$	
722,8	17,6	192,5	~ 8	5	144,0	1,482	II		
722,8	17,6	185,5	~ 8	5	144,0	1,460	II		
722,8	17,6	182,5	~ 6	5	144,0	1,448	II		
723,2	16,4	190,5	3	5	136,6	1,470	II		
723,2	16,4	190,5	< 10	5	136,6	1,470	II		
723,2	16,4	180,5	5	5	136,6	1,432	II		
714,0	15,5	184,5	4	5	130,8	1,452	III	$1,455 \pm 0,005$	
714,0	15,5	186,5	5	5	130,8	1,458	III		
714,0	15,8	186,5	5	5	132,8	1,460	III		
714,0	15,8	192,5	< 10	5	132,8	1,482	III		
714,0	15,8	192,5	5	5	132,8	1,482	III		
714,0	15,6	181,6	8	5	131,6	1,442	III		
714,0	15,6	182,0	< 10	5	131,6	1,442	III		
714,5	16,6	180,0	5	5	137,8	1,442	III		
714,5	16,5	182,5	< 10	5	137,2	1,452	III		
714,5	16,5	179,5	3	5	137,2	1,442	III		

vor der Expansion; Δp_0 die Druckabnahme in der Kammer nach der Expansion. Die vierte Kolonne gibt der Größenordnung nach die Zahl der bei der Expansion beobachteten Tröpfchen an; δ bedeutet die vom schwimmenden Kolben herrührende Druckkorrektur; π_1 den Dampfdruck der untersuchten Flüssigkeit bei der Temperatur in der Kammer vor der Expansion. E ist das aus diesen Werten berechnete Expansionsverhältnis. Die achte Kolonne in der Tab. 1 deutet an, daß das gleiche Luft-Dampf-Gemisch dreimal nach sorgfältigster Reinigung der ganzen Kammer gemessen wurde.

Mittelbildung der errechneten Expansionsverhältnisse ist vielleicht nicht immer angängig, da die Ausgangstemperaturen etwas verschieden sind. Für einen Überblick über die Empfindlichkeit der Festlegung des Expansionsverhältnisses ist das aber ohne Bedenken.

1) Das Kriterium beträgt bei den organischen Substanzen $>3 < 10$ Tröpfchen/ cm^3 .

2) Der angegebene Fehler ist der mittlere Fehler des Mittelwertes.

Berechnung der Übersättigungen S und E und dem aus der Richarzschen Formel ermittelten Verhältnis der spezifischen Wärmen α wurde nicht für jede Einzelexpansion durchgeführt, sondern mit dem Mittelwert der Expansionsverhältnisse bestimmt, unter Verwendung einer mittleren Anfangstemperatur T_1 . Die Dampfdrucke π_2 bei der Endtemperatur T_2 wurden aus den Daten bei höherer Temperatur (Crit. Tabl.) extrapoliert, unter Anwendung des in diesem Temperaturbereich gültigen Dampfdruckgesetzes: $\log p$ als $f(T)$. Die Übersättigung ergibt sich mit dem gemessenen Expansionsverhältnis $E_{(-)}$ zu 3,6. In der Tab. 2 sind die Werte zur Berechnung dieser Übersättigung $S_{(-)}$ bei Chloroform für die negativen Ionen angeführt.

Tabelle 2

$E_{(-)}$	T_1	$\alpha = \frac{c_p}{c_v}$	T_2	π_1	π_2	$S_{(-)}$
1,454	290	1,326	257	144	24,3	3,6

Außer den Messungen an den Substanzen: Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Chlorbenzol, wurden noch zwei Gemische gemessen:

1. Äthylalkohol + 50 Gewichts-Prozent Wasser;
2. Chloroform in drei verschiedenen Zusammensetzungen mit Äthylalkohol.

Das Gemisch Äthylalkohol-Wasser wurde letzthin von Flood¹⁾ vollständig gemessen, aber nur zur Prüfung der Keimbildungstheorie. Ein Vergleichswert liegt bei Przibram²⁾ vor.

Die Mischung von Chloroform mit Äthylalkohol sollte Auskunft geben, ob geringe Mengen Alkohol, die im Chloroform als rein verwendete Substanz vorhanden sein konnten, die Vorzeichenfrage der Ionenkondensation beeinflussen.

Bei den Gemischen Chloroform-Äthylalkohol wurde von der Berechnung der Übersättigung abgesehen, da in der Literatur keinerlei Dampfdruckangaben zu finden sind. Auch fehlen die nötigen Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des Dampfes bei dem betreffenden Gemisch.

1) H. Flood, Ztschr. Phys. Chem. A. **170**. S. 286. 1934.

2) K. Przibram, Wiener Ber. **118**. S. 331. 1909.

Tabelle 3

Stoff	Formel	Temp.	Kondensation an den Keimen Mit ention. Feld		Konda. a. d. stets vorhandenen Ionen Ohne ention. Feld		Ionisation mit Röntgenstrahlen			
			E		E		positive Ionen		negative Ionen	
			E	S	E	S	E ₍₊₎	S ₍₊₎	E ₍₋₎	S ₍₋₎
Wasser	H ₂ O	292	1,281 ± 0,0026	4,91	1,273 ± 0,0038	4,69	1,280 ± 0,001	4,87	1,250 ± 0,0005	4,14
Äthylalkohol	C ₂ H ₅ OH	291	1,166 ± 0,0002	2,13	1,159 ± 0,002	2,07	1,144 ± 0,0007	1,94	1,160 ± 0,0014	2,08
Methylalkohol . . .	CH ₃ OH	291	1,315 ± 0,0016	3,55	1,287 ± 0,0024	3,22	1,265 ± 0,0013	2,95	1,304 ± 0,002	3,39
Benzol	C ₆ H ₆	290	1,511 ± 0,0012	5,32	1,512 ± 0,0032	5,38	1,484 ± 0,0025	4,94	1,486 ± 0,026	4,98
Tetrachlor- Kohlenstoff } . .	CCl ₄	292	1,700 ± 0,0043	6,5	1,670 ± 0,004	5,7	1,684 ± 0,0041	6,3	1,671 ± 0,005	5,7
Chloroform	CHCl ₃	290	1,472 ± 0,0084	3,73	1,428 ± 0,007	3,35	1,442 ± 0,006	3,45	1,454 ± 0,0012	3,6
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	292	1,489 ± 0,0076	9,51	1,463 ± 0,006	8,74	1,507 ± 0,003	10,2	1,471 ± 0,0024	8,9
Äthylalkohol + Wasser } . .	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	292	1,130 ± 0,007	1,83	—	—	1,106 ± 0,0025	1,65	1,115 ± 0,0009	1,71
Chloroform + Äthylalk. 1,6 Gew.-% } . .	CHCl ₃ + C ₂ H ₅ OH	290	1,379 ± 0,001	—	—	—	1,371 ± 0,006	—	1,372 ± 0,0084	—
Chloroform + Äthylalk. 3,2 Gew.-% } . .	CHCl ₃ + C ₂ H ₅ OH	290	1,302 ± 0,005	—	—	—	1,299 ± 0,004	—	1,300 ± 0,004	—
Chloroform + Äthylalk. 26,5 Gew.-% } . .	CHCl ₃ + C ₂ H ₅ OH	290	1,260 ± 0,004	—	—	—	1,258 ± 0,002	—	1,291 ± 0,003	—

V. Diskussion der Meßergebnisse

Die Expansionsverhältnisse und Übersättigungen, wie sie nach der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Art erhalten wurden, sind in Tab. 3 zusammengestellt. Da ich das gleiche Kriterium für die Kondensationsgrenze verwendet habe wie Volmer und Flood, ist es von Interesse, die von diesen Autoren gefundenen Expansionsverhältnisse und Übersättigungen (die Temperaturen waren nahezu die gleichen wie bei mir) bei der Kondensation an Keimen für Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol mit meinen Werten zu vergleichen. Sie fanden:

	<i>E</i>	<i>S</i>
Wasser	1,276	4,85
Äthylalkohol . .	1,158	2,07
Methylalkohol .	1,285	3,20

Die Übereinstimmung meiner Messungen mit diesen Werten ist gut, wodurch eine Garantie für die Zuverlässigkeit der Messungen gegeben ist.

Wasserdampf kondensiert leichter an den negativen Ionen. Der Wert für die positiven Ionen liegt unter den von Wilson und Przibram gemessenen Werten. Bei Äthylalkohol erfolgt die Kondensation zuerst an den positiven Ionen. Methylalkohol bevorzugt ebenfalls die positiven Ionen. Bei Benzol besteht keine Bevorzugung einer Ionenart. Tetrachlorkohlenstoff verhält sich wahrscheinlich ebenso, da die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Chloroformdampf kondensiert an den positiven Ionen etwas früher als an den negativen, wie Przibram¹⁾ „zu finden glaubt“. Allerdings sind seine Werte zu hoch. Dagegen erfolgt die Kondensation bei Chlorbenzol früher an den negativen Ionen im Gegensatz zu einer Messung von Donnan²⁾, der keinen Unterschied zwischen positiven und negativen Ionen feststellen konnte. Chlorbenzol ist also der einzig bisher gefundene organische Dampf, der in seinem Verhalten bei der Ionenkondensation dem Wasserdampf gleicht. Die Expansionswerte des Äthylalkohol-Wasser-Gemisches für die positiven und negativen Ionen erniedrigen sich beide gegenüber den Werten für den reinen Alkohol. Das gleiche Verhalten hat Flood³⁾ bei der Messung von Äthylalkohol-Wasserdampf-Gemischen festgestellt. Auch bei der Kondensation an den Keimen der Dampfgemische liegen die Grenzexpansionswerte für das Gemisch niedriger als für den reinen

1) K. Przibram, a. a. O.

2) F. G. Donnan, a. a. O.

3) H. Flood, a. a. O.

Tabelle 4

Dampf	Chemische Formel	Positive Ionen				Negative Ionen					
		T_1	$E_{(+)}$	$S_{(+)}$	Beobachter	Jahr	T_1	$E_{(-)}$	$S_{(-)}$	Beobachter	Jahr
Wasser	H_2O	293	1,31	6,0	Wilson ¹⁾	1899	293	1,247	4,0	Wilson	1899
		293	1,31	6,0	Příbram	1906	293	1,236	3,8	Laby	1908
		292	1,280	4,87	Scharrer	1937	293	1,235	3,7	Besson ²⁾	1912
		—	—	—	—	—	292	1,250	4,14	Scharrer	1937
Äthylalkohol	C_2H_5OH	293	1,175	2,3	Příbram	1906	293	1,20	—	Příbram	1906
		291	1,144	1,94	Scharrer	1937	291	1,160	2,08	Scharrer	1937
Methylalkohol	CH_3OH	293	1,251	2,3	Příbram	1906	293	1,306	—	Příbram	1906
		291	1,265	2,95	Scharrer	1937	291	1,304	3,39	Scharrer	1937
Benzol	C_6H_6	293	1,641	5,4	Příbram	1906	293	1,641	5,4	Příbram	1906
		290	1,484	4,95	Scharrer	1937	290	1,486	4,98	Scharrer	1937
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	292	1,671	5,7	Scharrer	1937	292	1,684	6,3	Scharrer	1937
		293	1,528	3,0	Příbram	1906	293	1,598	—	Příbram	1906
Chloroform	$CHCl_3$	290	1,442	3,45	Scharrer	1937	290	1,454	3,6	Scharrer	1937
		292	1,507	10,2	Scharrer	1937	292	1,471	8,9	Scharrer	1937
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	292	1,507	10,2	Scharrer	1937	292	1,471	8,9	Scharrer	1937
		292	1,106	1,65	Scharrer	1937	292	1,115	1,71	Scharrer	1937
Äthylalkohol + Wasser . .	$C_2H_5OH + H_2O$	292	1,106	1,65	Scharrer	1937	292	1,115	1,71	Scharrer	1937
Chloroform + Äthylalkohol .	$CHCl_3 + C_2H_5OH$	1,371	1,299	—	Scharrer	1937	1,372	1,300	—	Scharrer	1937
		1,288	1,288	—	Scharrer	1937	1,291	1,291	—	Scharrer	1937

1) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. A 192. S. 403. 1899.

2) M. E. Besson, Compt. rend. 154. S. 342. 1912.

Alkoholdampf. Die drei gemessenen Mischungen Chloroform-Äthylalkohol zeigen ebenfalls nur eine Erniedrigung der Expansionsverhältnisse mit wachsendem Alkoholzusatz, unter Beibehaltung der kleinen Bevorzugung der positiven Ionen für reinen Chloroformdampf.

Eine Gegenüberstellung dieser Messungen für positive und negative Ionen mit den Meßergebnissen anderer Autoren wird in Tab. 4 gegeben. Wiederum sind die Anfangstemperaturen, die Expansionsverhältnisse und Übersättigungen angegeben. In den beiden letzten Kolonnen finden sich außerdem noch die Namen der Autoren und das Jahr, in dem die Versuche gemacht wurden.

Vergleicht man die Ergebnisse der so vielfach gemessenen Substanzen, wie Wasser und die Alkohole, so zeigen sich noch ziemliche Abweichungen. Diese betragen für das Expansionsverhältnis bei den übrigen organischen Stoffen bis zu 10%. Drei Gründe mögen dafür verantwortlich sein:

1. Die mangelhaften Angaben der Autoren

Es wird zwar noch der Druckabfall und hier und da die Versuchstemperatur angegeben, aber selten die Daten der Dampfdrucke und der α -Werte. Die Amerikaner Anderson und Froemke haben als erste den Versuch unternommen, aus den spärlichen Literaturangaben die Expansions- und Übersättigungswerte auf gleiche Ausgangstemperaturen umzurechnen. Diese Daten sind auch in der Tab. 4 größtenteils verwendet. Geringe Unterschiede der Anfangstemperaturen beeinflussen höchstens die 3. Dezimale des Expansionsverhältnisses; bei den errechneten Übersättigungen wird der Fehler aber größer.

2. Die Verschiedenheit der verwendeten Apparaturen

Hierin dürfte der Hauptgrund liegen, warum die Übereinstimmung der Ergebnisse teilweise so schlecht ist. Orientiert man sich in den Arbeiten der Autoren über die rein experimentelle Seite, so findet man überall eine Form der Apparatur, welche auch von mir zu Vorversuchen über die Eignung einer Spitzenentladung als Ionenquelle anfangs verwendet wurde. Diese Apparaturen sind mit Glaskolben ausgestattet. Mit diesen Glaskolben dürfen schnelle Kolbenbewegungen nicht ausgeführt werden, da sonst der Kolben springt oder bricht. Eine rasche Bewegung ist aber notwendig, damit die Expansion adiabatisch verläuft und der Kolben fest auf den Gummiring aufgepreßt wird, so daß der Expansionsraum sicher abgeschlossen wird. Da dem Glaskolben keine starre Führung gegeben werden

kann, ist es dem Zufall überlassen, wie der Kolben bei der Expansion auf den Gummiring trifft. Schwimmt er zu Beginn der Expansion nicht genau senkrecht, dann wird er schräg aufschlagen, die Kammer wird nicht abgeschlossen, die Übersättigung damit nicht einwandfrei. Eine andere Form einer Nebelkammer mit der ebenfalls einige Autoren gearbeitet haben, erzeugt die Expansion auf folgende Art: Der Kondensationsraum wird über einen Hahn mit weiter Bohrung kurz mit einer evakuierten Flasche verbunden. Abgesehen von starker Wirbelbildung bei dieser Art der Druckerniedrigung wird der Sättigungszustand im Kondensationsraume ständigen Schwankungen unterworfen sein.

3. Die Art der Erzeugung der Ionen eines Vorzeichens

Über die Kondensation von ionisierten Wasserdampf-Luftgemischen ist viel experimentiert worden. Bekannt ist, daß ultraviolette Licht schon ohne Übersättigung im dampfgesättigten Raum Nebel bilden kann. Es dürfte sich hier um einen rein chemischen Effekt handeln. Ionisierung mit radioaktiven Präparaten werden ebenfalls mitgeteilt. In allen diesen mehr qualitativen Fällen wird dann ein ungefähres Expansionsverhältnis angegeben, das sich weder auf ein Kriterium für diese Grenze, noch sonst auf notwendige, einzuhaltende Bedingungen bezog. Ich konnte zeigen, daß γ -Strahlen und auch Röntgenstrahlen bei kleineren Expansionsverhältnissen Nebel erzeugen konnten, wenn die Kammer nicht sorgfältig gegen Streustrahlung geschützt war. Sämtliche Messungen der Autoren, die mit Röntgenstrahlen ionisierten, gaben übereinstimmende Ergebnisse, wenn bei jeder Expansion für gleiche Anfangsbedingungen gesorgt war und die Ionisierung sich auf einen kleinen Bereich des Beobachtungsraumes beschränkte. So hat z. B. Bayerl¹⁾ festgestellt, daß das Expansionsverhältnis für Wasserdampf bei zunehmender Intensität der Ionisierung kleiner wird. Unter meinen gut definierten Verhältnissen bezüglich der Ionisierung konnte dies nicht bestätigt werden. Bei größeren Intensitäten traten zwar bei geringeren Expansionswerten, als der für gültig angenommenen Grenze entspricht einzelne Tropfen hier und da auf, jedoch durchaus nicht im Sinne eines für den betreffenden Kondensationspunkt eingeführten Kriteriums²⁾. Manche Forscher benützen keine künstliche

1) V. Bayerl, Diss. T. H. Berlin, 1930.

2) Während V. Bayerl eine Abnahme von mehr als 10% des Expansionsverhältnisses angibt, konnte ich eine Abnahme von nur maximal 1,5% feststellen.

Ionenquelle, sondern nehmen als Grenzexpansionsverhältnisse die Werte, die sich mit den stets vorhandenen, natürlichen Ionen ergeben. Ob dabei positive oder negative Ionen als Kondensationskerne wirken konnte nicht entschieden werden.

VI. Theorie der Ionenkondensation

Eine vollständige molekular-theoretische Behandlung der Ionenkondensation, wie sie seit Volmer und Weber für die homogene Keimbildung in übersättigten Dämpfen existiert, fehlt bis jetzt.

Die Schwierigkeiten der theoretischen Erfassung der Kondensation an den Ionen liegen vor allem darin, daß wir den durch die Ionisierung im Dampf geschaffenen Zustand nicht einfach definieren können. Das bisher vorhandene, sehr uneinheitliche, experimentelle Tatsachenmaterial kann zu einer theoretischen Auswertung noch nicht verwendet werden.

Nach Messungen von Wilson beginnt die Kondensation stets zuerst an den Ionen des Dampfes der untersuchten Flüssigkeit. Diese Schlußfolgerung ergibt sich daraus, daß das Grenzexpansionsverhältnis der Kondensation an den Ionen z. B. für Wasserdampf vom Trägergas unabhängig ist.

Die von J. J. Thomson¹⁾ abgeleitete Beziehung:

$$d \cdot \frac{R}{M} \cdot T \cdot \ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\alpha}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4}$$

[R Gaskonstante bezogen auf das Mol, T Temperatur des übersättigten Dampfes, P_r Dampfdruck am Tröpfchen vom Radius r , P_∞ Dampfdruck über einer ebenen Oberfläche, α Kapillarkonstante in Dyn.cm⁻¹, r Radius des Tröpfchens, e Ladung des Tröpfchens (Elementarladung in el.st.E.), M Molekulargewicht, d Dichte der Flüssigkeit]

gestattet, die Übersättigung $S = \frac{P_r}{P_\infty}$ zu berechnen, die ein geladenes Tröpfchen vom Radius r bestehen läßt, ohne daß es sofort verdampft.

Die ursprüngliche Thomsonsche Formel

$$d \cdot \frac{R}{M} \cdot T \cdot \ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\alpha}{r}$$

für ionenfreies Gas ($e = 0$) führt zu dem Ergebnis, daß Tröpfchenbildung dann überhaupt unmöglich ist, weil P_r/P_∞ gegen ∞ geht,

1) J. J. Thomson, Cond. of Electr. Through Gases, 2. Aufl. S. 179. 1906.

wenn r gegen 0 geht (Abb. 3, Kurve I). Das steht im Widerspruch zu der Erfahrung. Erst durch die molekular-statistische Erweiterung der Theorie (vgl. S. 624) ist dieser Mangel behoben worden. Für geladene Tröpfchen (Abb. 3, Kurve II) geht P_r/P_∞ für einen bestimmten kritischen Radius durch ein Maximum. Abb. 3 gilt für Wasser bei 267° abs. Von diesem kritischen Radius an kann ein Tröpfchen zu sichtbarer Größe anwachsen, weil mit weiter zu-

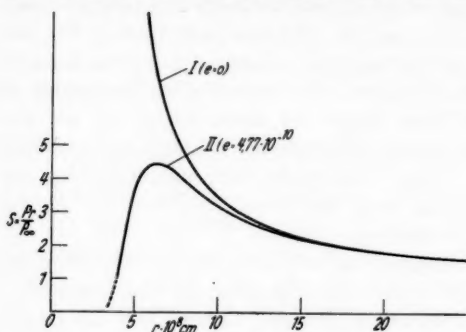


Abb. 3

nehmendem Radius die zur Kondensation notwendige Übersättigung kleiner wird.

Die aus der Theorie gewonnenen maximalen Übersättigungen sind mit den gemessenen Übersättigungswerten der jeweils untersten Expansionsgrenze eines Dampfes an geladenen Kernen zu vergleichen. Tab. 5 zeigt diesen Vergleich.

Tabelle 5

Stoff	Chem. Formel	T	M	d	α	$S_{\text{theor.}}$	$S_{\text{exper.}}$	Ionenart
Wasser	H_2O	266	18	1	76,5	4,46	4,14	negativ
Äthylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	277	46	0,81	23,1	2,52	1,94	positiv
Methylalkohol	CH_3OH	267	32	0,81	24,7	2,07	2,95	positiv
Benzol	C_6H_6	255	78	0,92	33,3	11,40	4,94	positiv
Tetrachlor-	CCl_4	248	153,8	1,63	31,1	12,70	6,0	negativ
kohlenstoff		258	119,4	1,50	30,3	7,4	3,45	positiv
Chloroform	CHCl_3	251	112,5	1,15	38,0	30,0 ¹⁾	8,9	negativ
Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$							

Die aus der Thomsonschen Formel für geladene Tröpfchen berechneten Übersättigungen stimmen mit den gemessenen bei den Substanzen Wasser, Äthyl- und Methylalkohol einigermaßen überein. Die großen Abweichungen bei den übrigen Substanzen lassen ver-

1) Dürfte zu hoch sein, da α unsicher.

muten, daß die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zufälligen Charakter hat. Die Abweichungen liegen stets in dem Sinne, daß $S_{\text{theor.}}$ größer ist als $S_{\text{exper.}}$ (mit einer Ausnahme bei Methylalkohol). Tohmfor und Volmer¹⁾ haben neuerdings versucht, Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Experiment dadurch zu erklären, daß „durch lokale Dichteschwankungen des Dampfes“ Aggregate (Ion umgeben von Molekülen der Flüssigkeit) einen Radius erreichen, der größer ist als der kritische. Die Rechnung hat aber bei Verwendung der Thomsonschen Formel zu keiner Übereinstimmung mit der Erfahrung geführt. Tohmfor und Volmer ändern daraufhin die ursprüngliche Thomsonsche Theorie in einem Punkte ab. Sie zeigen, daß so kleine Wassertröpfchen nicht als leitende Kugeln, sondern als Dielektrika angesehen werden müssen. Die Thomsonsche Formel ist dann durch folgende Formel zu ersetzen:

$$d \cdot \frac{R}{M} \cdot T \cdot \ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\alpha}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right)^2,$$

hierin bedeutet ϵ_1 die Dielektrizitätskonstante des Tropfens, ϵ_2 die mittlere Dielektrizitätskonstante des den Tropfen umgebenden Raumes. Mit der Annahme $\epsilon_2 = 1$ und $\epsilon_1 = 80$ für Wasser bekommt man indessen wieder die ursprüngliche Formel von Thomson für leitende Kugeln. Tohmfor und Volmer zeigen, daß ϵ_1 für geladene Wassertröpfchen wesentlich kleiner sein kann als die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, während Glosios³⁾ Gründe dafür beibringt, daß ϵ_2 merklich größer sein kann als 1. Durch geeignete Wahl von ϵ_1 bzw. ϵ_2 läßt sich Übereinstimmung mit der Erfahrung erzwingen, woraus aber nicht mit genügender Sicherheit auf die Richtigkeit der Theorie geschlossen werden kann. Außerdem ist diese Theorie ebenso wenig wie die ursprüngliche Thomsonsche in der Lage den Vorzeicheneffekt zu erklären⁴⁾. Auch andere ältere Versuche, den Vorzeicheneffekt zu verstehen, haben keinen Erfolg gehabt.

1) G. Tohmfor u. M. Volmer, Ann. d. Phys. [5] **33**. S. 109. 1938. (Erschienen nach Fertigstellung dieser Arbeit.)

2) Die gleiche Formel wurde schon von E. Hückel angegeben; Phys. Ztschr. **37**. S. 137. 1936.

3) T. Glosios, Ann. d. Phys. **34**. S. 446. 1939.

4) Ann. b. d. Korr.: Hiermit soll natürlich kein Urteil über die Theorie ausgesprochen sein. Aus der Theorie ist zu schließen, daß eine einwandfreie Prüfung an dipolfreien Molekülen möglich sein muß. In diesem Falle fällt auch der Vorzeicheneffekt fort. Die Werte dieser Arbeit für Benzol und Tetrachlorkohlenstoff dürften deshalb für eine Nachprüfung der Theorie besonders geeignet sein. Auch das von der Theorie vorausgesetzte Kriterium für die Kondensationsgrenze ist bei den Messungen eingehalten.

Überblickt man die Ergebnisse meiner Messungen hinsichtlich der Vorzeichenfrage, so fällt auf, daß Benzol und Tetrachlorkohlenstoff beide sowohl keinen Vorzeicheneffekt zeigen als auch kein Dipolmoment besitzen. Chloroform besitzt einen eben noch nachweisbaren Vorzeicheneffekt und von den untersuchten Substanzen das kleinste Dipolmoment. Aus meinen Messungen ergab sich auch, daß die prozentuale Differenz der Übersättigungen für positive und negative Ionen, ohne Rücksicht darauf, welche von beiden die größere ist, mit zunehmendem Dipolmoment stetig ansteigt. Doch ließ sich bei der geringen Zahl der untersuchten Stoffe nicht sagen, ob dieser Zusammenhang allgemein gültig ist.

Nach Abschluß dieser Untersuchung ist eine Arbeit von Loeb, Kip und Einarsson¹⁾ erschienen, die sich mit dem gleichen Problem befaßt wie vorstehende Arbeit. Die Expansionskammer war wiederum aus Glas. Zur Ionisierung dienten Röntgenstrahlen. Als Kriterium für die Kondensationsgrenze wird die Bildung „einer definierten Nebelwolke“ verwendet. Dieses Kriterium ist aber bei manchen Stoffen nicht scharf. Es werden nur die Expansionsverhältnisse, nicht die Übersättigungen für positive und negative Ionen angegeben. Die gemessenen Expansionswerte sind durchweg (außer bei Wasserdampf für die negativen Ionen) nicht nur größer als die von mir gefundenen, sondern auch als die der älteren Messungen von Przibram. Indessen wird von den Autoren auf die Größe der Expansionsverhältnisse kein besonderer Wert gelegt. Der beobachtete Vorzeicheneffekt ist der Richtung nach in Übereinstimmung mit dem Befund der vorstehenden Arbeit für Benzol, Wasser, Chlorbenzol, Äthyl- und Methylalkohol. Außer bei Benzol finden die Verff. keinen Vorzeicheneffekt bei Nitrobenzol, Aceton und Chloroform. Bei letzterem ist der sehr kleine Effekt den Verff. wohl entgangen. Tetrachlorkohlenstoff wurde von ihnen nicht untersucht. Die Bevorzugung negativer Ionen zeigen außer Wasser und Chlorbenzol noch Äthyljodid, Anilin und Toluol, eine Bevorzugung positiver Ionen außer Äthyl- und Methylalkohol noch Essigsäure und n-Butylbromid.

Ein einfacher Zusammenhang mit der Größe des Dipolmomentes ist aus den Messungen nicht zu erkennen. Jedenfalls scheint es nach diesen Messungen auch Moleküle mit einem beträchtlichen Dipolmoment zu geben, die keinen Vorzeicheneffekt zeigen. Die Verff. entwickeln eine Vorstellung, die den Vorzeicheneffekt verständlich machen soll. In kurzen Zügen handelt es sich dabei um folgendes:

1) L. B. Loeb, A. F. Kip u. A. W. Einarsson, Journal of Chem. Phys. 6. S. 264. 1938.

Die Keime, an denen die Kondensation erfolgt, sollen nach dieser Vorstellung eine quasi-kristalline Struktur haben, so daß bestimmte Atomgruppen außen liegen. Sind diese Keime geladen, so werden polare Dampfmoleküle der Umgebung im Feld orientiert werden. Hat die Lage des Dipolmomentes im Molekül eine solche Orientierung, daß das Molekül sich z. B. einen negativen Keim in einer für die Anlagerung an den quasi-kristallinen Keim günstigen Richtung annähert, so wird Kondensation leichter erfolgen als an einem positiven Keim, weil nunmehr die Annäherung in einer für das Wachstum des Keimes ungünstigen Richtung erfolgt. Aus dieser Vorstellung ergibt sich sogleich, daß bei fehlendem Dipolmoment kein Vorzeicheneffekt vorhanden sein kann, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

Alle sonstigen Schlußfolgerungen sind ziemlich unsicher, da über den Aufbau der quasi-kristallinen Keime genauere Kenntnisse fehlen.

Zusammenfassung

Die Tröpfchenkondensation an Keimen, an natürlichen Ionen und an künstlich durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen wird mit einer besonders für diesen Zweck konstruierten Nebelkammer untersucht unter Einhaltung eines genau definierten Kriteriums für die Festlegung der Kondensationsgrenzen. Untersucht wurden folgende Substanzen: Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Chlorbenzol und Gemische von Äthylalkohol mit Wasser, sowie Chloroform mit Äthylalkohol. Die erhaltenen genauen Werte der Übersättigungen weichen vielfach von den älteren nicht unbeträchtlich ab. Der Frage nach der Bevorzugung der Kondensation an positiven oder negativen Ionen wurde besondere Beachtung geschenkt. Die während der Drucklegung erschienene Literatur wurde berücksichtigt.

Vorliegende Arbeit wurde im Phys. Institut der Universität München ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Walther Gerlach und Herrn Prof. Dr. Eduard Rüchardt, unter dessen persönlicher Anleitung ich arbeiten durfte, möchte ich für ihr stets förderndes Interesse und für wertvolle Ratschläge aufrichtig danken.

München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 18. Mai 1939)

Über den temperaturunabhängigen negativen Faradayeffekt¹⁾

Von Georg Gaßmann

(Mit 5 Abbildungen)

1. Einleitung

Bei der magnetischen Suszeptibilität tritt unter gewissen Umständen neben dem diamagnetischen (Induktions-) und dem temperaturabhängigen paramagnetischen (Einstell-) Anteil noch ein paramagnetischer temperaturunabhängiger Beitrag auf, dessen Grund nach der Theorie von van Vleck²⁾ in einem zeitlich rasch veränderlichen Anteil des magnetischen Momentes liegt.

Ganz ähnlich liegen die Dinge beim Faradayeffekt. Die Verknüpfung der Dispersionstheorie mit der Beeinflussung der Absorptionslinien durch ein Magnetfeld läßt sofort zwei Beiträge überblicken, einen ersten, der von der Zeemanaufspaltung herrührt, temperaturunabhängig ist und als der diamagnetische Anteil bezeichnet wird, und einen zweiten, der durch den mit sinkender Temperatur zunehmenden Intensitätsunterschied der Zeemankomponenten bedingt wird. Dieser Teil, der nur bei paramagnetischen Substanzen auftritt, ist natürlich temperaturabhängig, das Vorzeichen braucht aber nicht unbedingt dem ersteren entgegengesetzt zu sein. Ein dritter Anteil kommt auch hier von einem zeitlich veränderlichen Moment herein, das einen Zeemaneffekt 2. Ordnung und Störungen der Intensität der Zeemankomponenten bedingt und insbesondere dann ins Gewicht fällt, wenn, wie es bei den Banden mehratomiger Moleküle der Fall ist, überhaupt kein linearer Zeemaneffekt da ist. Das Vorzeichen dieses Anteils ist nach der Theorie von Serber³⁾ ebenfalls von Fall zu Fall verschieden, seine Größe ist jedoch temperaturunabhängig. Geben wir dem normalen diamagnetischen Effekt, dessen Drehungssinn stets in Richtung des magnetisierenden Stromes liegt, das positive Zeichen, so beweist jedenfalls eine negative Verdetkonstante das Vorhandensein solcher Glieder.

1) D 7.

2) J. H. van Vleck, *The Theory of El. and Magn. Suscept.*, Oxford 1932.

3) R. Serber, *Phys. Rev.* **41**. S. 489. 1932.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun, einmal für eine Anzahl diamagnetischer bzw. schwach paramagnetischer Substanzen mit einem auffallenden negativen Drehungsanteil die Temperaturabhängigkeit (besser: -unabhängigkeit) zu klären und dann das Material so zu erweitern, daß man vielleicht einen Zusammenhang mit dem Molekülbau erkennen kann.

2. Auswahl der Stoffe und Herstellung der Präparate

Die untersuchten Stoffe sind solche, bei denen man einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus erwarten konnte, oder bei denen ein solcher bereits experimentell festgestellt ist.

Es wurde angestrebt, die Stoffe möglichst in fester Form zu untersuchen, weil Messungen an Flüssigkeiten meist auf ein zu kleines Temperaturintervall beschränkt sind, als daß man Sicheres über die Temperaturabhängigkeit sagen kann. Ferner mußten bei der Auswahl der Stoffe natürlich einige Forderungen erfüllt sein, die aus den Gegebenheiten einer optischen Untersuchung folgen. Vor allem mußten Kristalle ausscheiden, die eine allzu große Doppelbrechung zeigten. Weiter ließen sich manche Stoffe nicht in größeren Kristallen (50–100 mm³) züchten und konnten deshalb nicht untersucht werden (Pentammin- und Triamminkobaltisalze).

Fürs erste wurde TiCl_3 , das bekannte Beispiel eines diamagnetischen Stoffes mit negativer Verdetkonstante, für Temperaturen zwischen dem Erstarrungspunkt -25°C und dem Siedepunkt $+136^\circ\text{C}$ untersucht, außerdem Titanoxyd TiO_2 als feste Lösung in Boraxglas. Der Uranylkomplex, der sich ähnlich verhält¹⁾ wie Ti^{4+} , wurde bei Zimmertemperatur gemessen in den Kristallen $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rhombisch und Kaliumuranylacetat $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tetragonal; ferner UO_3 als feste Lösung in Boraxglas. Die Temperaturabhängigkeit von UO_3^{++} wurde an einem Uranylglass untersucht, d. h. der unterkühlten Schmelze der Zusammensetzung $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Von Stoffen aus Elementen der Eisengruppe wurden ferner gewählt: Bariumpermanganat als Mischkristall mit Bariumperchlorat $\text{Ba}[(\text{Cl}, \text{Mn})\text{O}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hexagonal und Chromtrioxyd CrO_3 in konzentrierter wäßriger Lösung. Diese Gruppe ist dadurch gekennzeichnet, daß die Molekülonen bei grob schematischer Darstellung aus Edelgashüllen aufgebaut sind — z. B. Mn^{7+} Argon-schale, O^{--} Neonschale —, zwischen denen dann aber sicher starke Störungskräfte wirken. Nach diesem Gesichtspunkt wurden noch

1) P. L. Kapur u. Mulk Ray Verma, Current Science 3. S. 419. 1935. Nr. 9.

zwei Sauerstoffverbindungen untersucht: Wolframoxyd WO_3 als Lösung in Boraxglas und Aluminiumoxyd Al_2O_3 Korund (künstlich) trigonal; schließlich noch Kupferchlorür CuCl (regulär?), welches schwach diamagnetisch ist, das Cu in einer ziemlich instabilen Wertigkeitsstufe enthält und auch durch seine Eigenschaft als Leiter I. Klasse darauf schließen läßt, daß bei ihm keine gewöhnliche heteropolare Bindung vorliegt.

Weiter wurden Komplexsalze von Eisen und Kobalt untersucht, deren Zentralion Fe^{++} , Fe^{+++} und Co^{++} im freien Zustand paramagnetisch ist, im Komplexverband aber fast allen Magnetismus verloren hat. Es sind dies: Gelbes Blutlaugensalz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ monoklin, Nitrosoprussinatrium $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rhombisch und Hexamminkobaltipерchlorat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ regulär.

Die Kristalle (außer CuCl) wurden sowohl in Thermostaten als auch bei Zimmertemperatur unter Glasglocken durch Verdunsten der wäßrigen Lösung gezogen. Hexamminkobaltipерchlorat wuchs in schönen Kristallen in einem evakuierten Exsikkator mit Chlorkalzium. Das (nur als Glas, aber nicht als Kristall untersuchte) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wuchs bei 75°C aus der salpetersauren Lösung von Uranylнитrat. Kristalle von CuCl wurden auf folgende Weise erhalten: Aus einer konzentrierten Lösung von CuCl in HCl fällt auf Zusatz von H_2O wieder CuCl aus. Innerhalb eines Exsikkators konnte sich dieser Vorgang durch Diffusion genügend langsam abspielen; der Exsikkator enthielt neben H_2O ein Gefäß mit salzsaurer Lösung von CuCl . Bei Herstellung dieser Lösung war darauf zu achten, daß das Lösungsmittel HCl keinen freien Sauerstoff enthielt, da sonst die Lösung sofort durch Oxydation des Cu^+ grün-schwarz wurde. Das Auflösen des CuCl -Pulvers in der Salzsäure geschah deshalb mittels einer einfachen Vorrichtung erst innerhalb des Exsikkators, nachdem dieser schon längere Zeit evakuiert war. Aus der Lösung bildeten sich nach einigen Monaten ausreichend große Kristalle. Die Kristalle von Gelbem Blutlaugensalz wuchsen auch bei Variation der Kristallisationsbedingungen fast stets in einer Zwillingsbildung, welche die Untersuchung im Faradayeffekt unmöglich machte. Nur ein paar ausgesuchte Kristallstücke waren für die Untersuchungen einwandfrei.

Die anisotropen Kristalle wurden in Plättchen möglichst genau senkrecht zu einer optischen Achse geschliffen, Dicke 0,5–3,0 mm, Schleifmittel meist feiner Schmirgel mit Paraffinöl [bei $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Benzol, da mit Paraffinöl eine starke Trübung des vorher einwandfreien Kristalls entstand].

Auf die Politur der Kristallflächen mußte zur Vermeidung einer Störung des Strahlenganges besonderer Wert gelegt werden. Es wurden brauchbare Polituren erreicht je nach Art des Kristalls auf rotierender Stoffscheibe mit Diamantine und Methylalkohol oder Wasser, auf trockener Lederscheibe oder auch auf einer trockenen, feinen Mattscheibe; letzteres vor allem für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und die Mischkristalle $\text{Ba}(\text{Mn}, \text{Cl})\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die mit feinstem Schmirgel mattierte Glasscheibe mußte vor Gebrauch durch kurzes Behandeln mit einer schnell rotierenden Polierscheibe wieder etwas geglättet werden.

Um bei kleineren Kristallen zu verhindern, daß ihre Flächen beim Polieren auf Tuch rund wurden, mußten dieselben in Gips oder ähnliche Kitten eingebettet werden.

Zur Erzielung eines einwandfreien Strahlenganges wurden bei $\text{UO}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf die gut polierten Oberflächen noch dünne Deckgläschen mit Kanadabalsam aufge kittet.

Die Stoffe TiO_2 , WO_3 und UO_3 wurden als feste Lösungen in Boraxglas untersucht. Eine bestimmte Menge Borax-gebrannt wurde im Porzellantiegel mit dem Gebläse geschmolzen und darin eine abgewogene Menge der genannten Stoffe gelöst. Die Schmelze mußte dabei zweckmäßig sehr dünnflüssig gehalten und ständig gerührt werden, da sich die Stoffe sonst nur sehr langsam lösten. Die homogene Schmelze wurde sodann in kleine runde Asbestformen gegossen, die sich innerhalb eines elektrischen Ofens befanden, dessen Temperatur etwas unter dem Schmelzpunkt von Borax lag. In diesem Ofen, der eine große Wärmekapazität besaß, erkaltete die Schmelze innerhalb von etwa 6 Std. Es wurde eine möglichst hohe Konzentration der gelösten Stoffe angestrebt. Die höchste mögliche Konzentration, bei der die langsam erkaltete Schmelze noch keine Kristalle oder Trübung unter dem Mikroskop zeigte, wurde in Vorversuchen bestimmt.

Die erhaltenen runden Glasplättchen wurden auf etwa 2 mm Dicke abgeschliffen und dann poliert. Die besten solcher Plättchen enthielten wenig Luftbläschen und zeigten unter dem Polarisationsmikroskop nur geringfügige Spannungen.

Das Uranylglass wurde auf folgende Weise in Plättchen hergestellt: Die Schmelze von $\text{UO}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen wurde aus dem gut verschlossenen Porzellantiegel schnell in einen kleinen, 2 mm hohen Messingring gegossen, der auf ein Zellophanhäutchen gedrückt war und auf erwärmter Unterlage lag. Von oben wurde dann sofort mit einem Zellophanhäutchen abgeschlossen und einer Glasplatte geglättet. Noch bevor die unterkühlte Schmelze zu einem Glase erstarrt war, wurde der Messingring abgezogen. Das erhaltene runde Glasscheibchen ging leicht wieder in den kristallinen Zustand über, besonders an Stellen, die mit der Luft in Berührung waren. Das benutzte Zellophan war besonders ausgesucht und zeigte keine Doppelbrechung, welche das käufliche meist in starkem Maße besitzt.

Die Küvette, in der CrO_3 und TiCl_4 bei verschiedenen Temperaturen untersucht wurden, bestand aus einem durchbohrten Glasklötzchen mit aufgesetzten Deckgläschen; diese wurden mit kleinen Federn angedrückt und mit Gummilösung oder dergl. abgedichtet. Das Einbringen der Substanzen geschah durch eine seitliche Anbohrung, die sich in einem eingeschliffenen Glaskröhrchen fortsetzte.

3. Versuchsanordnung zur Messung der Drehung

Die Substanzen befanden sich zwischen den durchbohrten Polschuhen eines kleinen Elektromagneten nach H. Lange (Hersteller: Leybolds Nachf., Köln), der bei 4 mm Polabstand und 8 Amp. etwa 16000 Oe gibt. Durch Umpolen wurde jedesmal die doppelte Drehung erzielt.

Die Erzeugung verschiedener Temperaturen des Versuchskörpers zwischen den Polschuhen wurde dadurch erreicht¹⁾, daß dieser mit

1) Vgl. auch H. Kaufmann, Ann. d. Phys. [5] 18. S. 251. 1933.

einer Kupferstange in gut wärmeleitender Verbindung stand, wodurch Wärme leicht zu- oder abgeführt werden konnte. Außerdem waren gemäß Abb. 1 um jeden Polschuh je ein Kupferring gelegt, der durch eine Kupferstange gekühlt oder erwärmt werden konnte. Für tiefe Temperaturen wurden die drei Kupferstangen mit flüssiger Luft gekühlt.

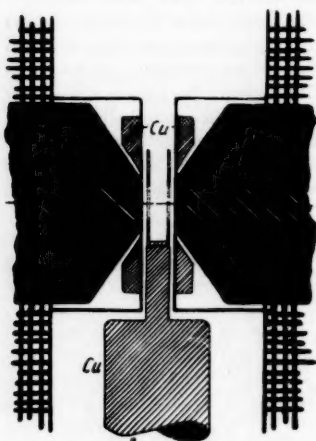


Abb. 1. Kühlvorrichtung

Durch Änderung der Zufuhr an flüssiger Luft ließ sich die Temperatur des Versuchskörpers leicht variieren und während einer Messung ausreichend konstant halten. Die tiefste auf diese Weise erreichbare Temperatur war -120°C . Für hohe Temperaturen wurden die Kupferstangen durch Gasflämmchen erhitzt. Die Temperatur wurde am Ort des Versuchskörpers durch ein Thermoelement gemessen. Um bei tieferen Temperaturen das Beschlagen des Versuchskörpers mit Wasserdampf zu verhindern, wurde die nähere Umgebung der Polschuhe sorgfältig mit Filzstreifen abgedichtet;

die Innenräume der Polschuhe waren nach außen durch Glasplättchen abgeschlossen und mit P_2O_5 trocken gehalten. Die trotzdem verbleibende restliche Wasserdampfatmosphäre kann sehr lästig wirken, und es war die eigentliche Aufgabe der genannten Kupferringe um die Polschuhe, dieses zu verhindern. Zunächst wurden nur die Kupferringe auf tiefe Temperatur gebracht; es schlägt sich dann der noch vorhandene Wasserdampf an den kältesten Stellen nieder. Erst dann wurde auch der Halter mit dem Versuchskörper gekühlt, aber so, daß die Temperatur des Versuchskörpers möglichst etwas über der der Kupferringe blieb. Der Versuchskörper konnte so frei von Beschlag gehalten werden.

Die Messungen wurden im Sichtbaren nach einer Halbschattenmethode mittels Nakamuraplatte ausgeführt. Es wurde visuell beobachtet. Licht verschiedener Wellenlängen lieferten: eine Quecksilberdampfampe, eine Natriumdampfampe und im roten Spektralgebiet außerdem eine Bogenlampe mit Filtern.

Der optische Strahlengang ist für den Fall gezeichnet, daß ein doppelbrechender Kristall untersucht werden soll. Da nur solche Strahlen, die in Richtung einer optischen Achse durch den Kristall

hindurchgehen, keine Veränderung durch die Doppelbrechung erfahren, kommt es also bei der Messung des Faradayeffektes darauf an, daß alle Strahlen ausgeblendet werden, die in anderer Richtung als der der optischen Achse durch den Kristall hindurchgegangen sind. Im Strahlengang (Abb. 2) ist so vor allem die Brennebene

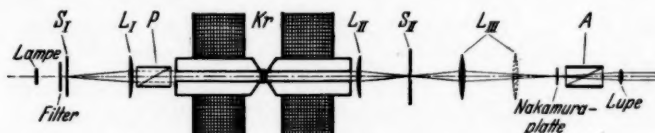


Abb. 2. Strahlengang

der Linse L_{II} wichtig, in der sich die Spaltblende S_{II} befindet. Ist die gezeichnete Kristallplatte Kr senkrecht zu einer optischen Achse geschliffen, so erscheint hier das charakteristische konoskopische Bild des Kristalls. Die optische Achse markiert sich durch einen bestimmten Punkt O , der bei gekreuzten Nikols P und A gegenüber seiner hellen Umgebung dunkel erscheinen muß. Hier muß die genannte Ausblendung von gewissen Strahlen erfolgen. Allerdings war zuvor noch die Anbringung der Spaltblende S_I unbedingt erforderlich, welche bewirkt, daß den Kristall von vornherein nur Strahlen treffen, die parallel zur optischen Achse hindurchgehen; S_I liegt in der Brennebene der Linse L_I . Nur auf diese Weise kann man erreichen, daß der genannte Punkt O wirklich dunkel erscheint. Denn durch Störung des Strahlenganges zwischen Kristall Kr und Linse L_{II} kommen sonst doch sehr viele Strahlen nach O , die nicht parallel zur optischen Achse durch den Kristall gelaufen sind. So wird u. a. Aufhellung des Punktes O bewirkt durch Reflexion der Strahlen an den Innenflächen der Polschuhbohrung zwischen Kr und L_{II} , und besonders durch die trotz aller Sorgfalt noch verbliebenen Unregelmäßigkeiten in der Politur der Kristallflächen.

Die Strahlen, die sich im Punkt O sammeln und die allein zur unmittelbaren Messung des Faradayeffektes verwendet werden können, sind bei stark doppelbrechenden Kristallen naturgemäß wenige. Infolgedessen mußte eine möglichst starke Lichtquelle verwendet werden. Außer einer Bogenlampe war das eine Quarz-Hg-Normallampe der Firma Osram, Berlin, die außer großer Flächenhelligkeit auch eine ausreichende räumliche Ausdehnung besitzt, so daß sie direkt vor die Spaltblende S_I gestellt werden konnte.

Blenne S_{II} wird als Gesichtsfeldblende benutzt; sie wird mittels Linse L_{III} je nach deren Stellung vergrößert oder verkleinert auf

die Nakamuraplatte abgebildet, die ihrerseits mit einer Lupe betrachtet wird.

Zur Erzielung größerer Einstellschärfe wurde die sehr empfindliche Halbschatteneinrichtung nach Nakamura verwandt, bestehend aus zwei sehr dünnen aneinander angrenzenden rechts- bzw. linksdrehenden Quarzplättchen, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind. Es standen zwei solcher Platten zur Verfügung, eine mit dem Halbschattenwinkel $\alpha = \pm 2^\circ 40,5'$ und eine mit $\alpha = \pm 1^\circ$. So konnte die Empfindlichkeit der Einstellung der jeweilig erreichbaren Güte des Strahlenganges angeglichen werden.

Der Teilkreis mit dem Analysator *A* gestattete die Ablesung von Minuten.

Dieser Strahlengang ist bei Messung an isotropen Körpern natürlich erheblich verändert worden, um die Forderung eines gleichmäßig beleuchteten Gesichtsfeldes zu erfüllen. Insbesondere wurde als Analysator *A* nicht ein Nikol verwendet (außer im Rot), sondern ein Polaroidfilter von Zeiss. Schon bei schwach konvergentem Strahlengang innerhalb eines Nikols wird das Gesichtsfeld ungleichmäßig (Landoltischer Streifen). Dies fällt bei einem Polaroidfilter fort.

Der Halter, der den Kristall trug, bestand aus Messing; er ließ sich auf den Kupferträger aufsetzen und war um eine horizontale und eine vertikale Achse in geringen Grenzen drehbar, um eine Feinjustierung des Kristalls zu ermöglichen.

Eine Erschwerung der Messung des Faradayeffektes stellt besonders jede auftretende Doppelbrechung dar. So wie bei jedem Kristall der Wert der magnetischen Drehung verändert, meist verkleinert wird, ja sogar Null werden und das Vorzeichen wechseln kann, wenn man nicht in Richtung der optischen Achse untersucht¹⁾, so verändert sich auch an isotropem Material die Drehung bei auftretender Spannung, also Doppelbrechung. Man mußte sich also stets durch geeignete Versuche davon überzeugen, daß die auftretenden Spannungen in Kristallen, Gläsern und Küvet tengläschen, die nie ganz zu vermeiden waren, klein waren und die Drehung nicht merklich beeinflußten. Um insbesondere Störungen durch Doppelbrechung bei einer Messung zu bemerken und auszuschalten, wurden die gekreuzten Nikols relativ zum Versuchskörper mehrere Male während der Meßreihe um beliebige Winkel gedreht.

Da die Feldstärke infolge der Bohrung über dem Querschnitt sehr stark variierte, konnte zur Erzielung größerer Genauigkeit

1) Vgl. hierzu O. Wiener, Wied. Ann. **35**. S. 1. 1888. Oder Hdb. d. Experimentalphys. Bd. XVI, 1. S. 48.

nicht die ganze Öffnung der Bohrung für den Lichtdurchtritt benutzt werden; es wurde deshalb zwischen den Polschuhen eine kleine kreisförmige Lochblende angebracht.

Bei den Messungen im roten Spektralgebiet (mit Bogenlampe und Filtern) mußte man sich davon überzeugen, daß das von den Filtern durchgelassene Spektralgebiet konstant blieb, auch wenn sich die Absorption der Versuchssubstanzen stark mit der Temperatur veränderte. Auch mußte bei Vergleich des durch Permanganationen verfärbten Bariumperchlorat-Mischkristalls mit dem unverfärbten Kristall die Lichtzusammensetzung in beiden Fällen unbedingt dieselbe sein. Deshalb wurden in jedem Falle *beide* Kristalle in den Strahlengang eingeschaltet, und nur der Platz im Magnetfeld unter beiden ausgetauscht. Der Schwerpunkt des durchgelassenen Spektralbereichs verschob sich durch Abkühlen des Mischkristalls überhaupt nicht bei Rotfilter II, ein wenig bei Rotfilter I. Daher wurde Rotfilter I mit einem Filter aus Permanganatlösung kombiniert, wodurch der genannte Übelstand beseitigt wurde.

Die Drehung einer Substanz war in günstigen Fällen auf $\pm 1'$ reproduzierbar. Bei vorhandener Doppelbrechung war die Fehlergrenze höher. Durch Häufung der Messungen ließ sich die Meßgenauigkeit in einigen Fällen erheblich steigern.

4. Ergebnisse

Vorbemerkung. Die Zahlenwerte für die magnetische Drehung sind angegeben in „magnetischer Molekulardrehung“ $\Omega = V \frac{M}{\rho}$ (V = Verdetkonstante in $\frac{\text{min}}{\text{cm} \cdot \text{Oe}}$, M = Molekulargewicht, ρ = Dichte). Irgendwelche Angaben in min entsprechen den tatsächlich unmittelbar gemessenen Werten und beziehen sich auf die jeweilige Schichtdicke und Feldstärke; sie sollen ein anschauliches Bild der jeweiligen Meßgenauigkeit geben.

Allgemein kann man der Mitteilung der Ergebnisse vorwegnehmen, daß bei den untersuchten Substanzen im Faradayeffekt immer dann größere negative Anteile auftraten, wenn sich auch in der Suszeptibilität paramagnetische Anteile deutlich zeigten. Diese Anteile waren im Faradayeffekt prozentual meist größer als die entsprechenden Anteile in der Suszeptibilität, so daß die gemessene Gesamtdrehung (Summe der negativen und positiven Anteile) bei einigen Stoffen sogar beträchtlich negativ wurde.

a) Uranylverbindungen und UO_2

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (als Glas untersucht) zeigte bei $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ eine magnetische Molekulardrehung $\Omega = -1,5$, während die Suszeptibilität nur schwach paramagnetisch ist. Aus Messungen an

wäßriger Uranylnitratlösung folgte für dieselbe Zusammensetzung ein ähnlicher Wert $\Omega = -1,6$, wenn man in erster Näherung die Drehungen in Lösung additiv berechnet. So ergibt sich auch unter Berücksichtigung des diamagnetischen Anteils des Kristallwassers für die Gesamtdrehung von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fast genau der Wert Null. An einem rhombischen Kristall dieser Zusammensetzung konnte dies bestätigt werden innerhalb der Fehlergrenzen: $\Omega = 0,0 \pm 0,2$. Dieser Kristall ist diamagnetisch. Eine Mitteilung von P. L. Kapur und Mulk Ray Verma¹⁾, wonach das „diamagnetische Uranylnitrat einen negativen Faradayeffekt“ habe, muß also dahin präzisiert werden, daß Uranylnitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ plus einem bestimmten Kristallwassergehalt, etwa $4\text{H}_2\text{O}$, noch diamagnetisch ist, aber schon einen negativen Faradayeffekt hat.

Daß es sich bei diesem negativen Anteil der Drehung tatsächlich um einen temperaturunabhängigen Effekt handelt, wurde an dem Uranylglass $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen. Die gemessene Drehung war z. B. in einem Fall $-50' \pm 5'$ (es wurden mehrere Gläschen untersucht) sowohl bei $+25^\circ \text{C}$ als auch bei Temperaturen bis -110°C .

Kristalle von Kaliumuranylacetat $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ wurden bei Zimmertemperatur untersucht und ergaben als Drehung den Wert Null (die Drehung von etwa 3 mm dicken Kristallplättchen betrug $0^\circ \pm 10'$ für $\lambda = 5461$ und 5780 \AA). Dies steht in Übereinstimmung mit den anderen Messungen am Uranylkomplex und zeigt nur als Nebenergebnis, daß obiges Kaliumuranylacetat und Uranylnitrat $+6\text{H}_2\text{O}$ denselben diamagnetischen Drehungsanteil besitzen.

Die Untersuchung des UO_3 -Boraxglases ergab für UO_3 bei $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ eine magnetische Molekularrotation $\Omega = -3,3 \pm 0,5$. Inwieweit jedoch diese Drehung dem UO_2^{++} -Ion oder $\text{U}_2\text{O}_7^{--}$ - und anderen Uran-haltigen Komplexen zuzuordnen ist, läßt sich bei einem Glase schwer entscheiden.

Uranylnitrat ist magnetisch schon mehrfach untersucht worden, es zeigt²⁾ eine nahezu temperaturunabhängige Suszeptibilität. Die molare Suszeptibilität von UO_2^{++} beträgt³⁾ nach Abzug des diamagnetischen Anteils $\chi_{\text{Mol}} = +110 \cdot 10^{-6}$. Von A. Nicolau wurden ähnliche Werte aus Messungen an Lösungen⁴⁾ gefunden: $\chi_{\text{Mol}} = +77$ bis $105 \cdot 10^{-6}$ je nach Konzentration (die Werte sind noch mit dem

1) P. L. Kapur u. Mulk Ray Verma, a. a. O.

2) W. Klemm, Ztschr. anorg. Chem. 44. S. 254. 1931.

3) R. W. Lawrence, Journ. Am. Soc. 56. S. 282. 1934.

4) A. Nicolau, Compt. rend. 205. S. 654. 1937. Nr. 16.

Diamagnetismus des UO_2^{++} belastet) und erwiesen sich zwischen 20 und 75°C unabhängig von der Temperatur.

UO_2 ist diamagnetisch oder schwach paramagnetisch¹⁾ und hat nach Abzug des Diamagnetismus²⁾ eine temperaturunabhängige Suszeptibilität: $\chi_{\text{Mol}} = +128 \cdot 10^{-6}$.

b) Titan(IV)verbindungen

Die Drehung von TiCl_4 ist seit langem bekannt³⁾; sie ist negativ, und zwar für gleiche Schichtdicke etwas größer als die positive Drehung von H_2O . Die Suszeptibilität jedoch hat das diamagnetische Vorzeichen: $\chi_{\text{Mol}} = -54,5 \cdot 10^{-6}$ — zum Vergleich die Molekularsuszeptibilität von H_2O : $\chi_{\text{Mol}} = -12,6 \cdot 10^{-6}$ —. In vorliegender Arbeit wurde die Drehung von TiCl_4 für Temperaturen von 0 — 100°C gemessen. Der Drehungswert nimmt mit steigender Temperatur ein wenig ab. Berechnet man jedoch unter Berücksichtigung des ziemlich beträchtlichen Ausdehnungskoeffizienten die magnetische Molekulardrehung Ω , so nehmen diese Werte mit steigender Temperatur etwas zu. Die Zunahme für 100° Temperaturdifferenz betrug etwa 6% sowohl bei $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ als auch bei $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. Diese Erscheinung, daß der Wert der Drehung mit steigender Temperatur zunimmt, zeigte sich auch noch bei anderen Substanzen. Er beruht einfach darauf, daß die Absorption bei tieferen Temperaturen schärfer wird, und man damit bei Beobachtungen im Sichtbaren weiter vom Resonanzstreifen abliegt.

Eine andere Verbindung von Ti^{4+} , die untersucht wurde, war TiO_2 . Die magnetische Molekulardrehung betrug für $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ $\Omega = -1,3$, während zum Vergleich die von $\text{TiCl}_4 = -2,24$ betrug. Die Suszeptibilität⁴⁾ von TiO_2 ist ganz schwach paramagnetisch: $\chi_{\text{Mol}} = +5,3 \cdot 10^{-6}$. Die Drehung von mehreren TiO_2 -Boraxgläsern (25 g Borax und 3,5 g TiO_2) wurde bei Temperaturen von -80 bis $+122^\circ\text{C}$ gemessen und konstant befunden (z. B. Gesamtdrehung $+122' \pm 2'$ bei allen Temperaturen, Drehungsanteil des TiO_2 etwa $-51'$). Eine Zunahme der Drehung von TiO_2 bei steigender Temperatur wie im Fall TiCl_4 ließ sich hier wegen der Meßfehler mit Sicherheit nicht feststellen. Die zu erwartende Änderung muß aber klein sein, da nach der

1) W. Sucksmith, Phil. Mag. **14**. S. 1115. 1932. Die Bezeichnung „diamagnetisch“ in dieser Arbeit ist wahrscheinlich nur so zu verstehen, daß der Magnetismus von UO_2 sehr klein ist und nicht für ein Bohrsches Magneton ausreicht.

2) W. Tilk u. W. Klemm, Ztschr. anorg. allg. Chem. **240**. S. 355. 1939.

3) Näheres bei W. Schütz, Handb. d. Experimentalphys. XVI, 1. S. 135.

4) P. Hausknecht, Ber. chem. Ges. **46**. S. 3763. 1913.

Dispersionskurve (Abb. 5) die Drehung von TiO_2 viel weniger stark ansteigt als für TiCl_4 . Die maßgebenden Absorptionsstellen liegen also beim TiO_2 weiter im UV.

c) Chrom(VI)verbindungen

Chromtrioxyd CrO_3 , welches schwach paramagnetisch ist, zeigt, wie bekannt, eine negative Drehung. Wie aus der Betrachtung der Dispersionskurve im Rot folgt (Abb. 5), sind die maßgebenden Absorptionsstellen diejenigen im Violett oder nahen UV. Es ergab sich für 6800 Å ein $\Omega = -1,0$, für 6400 Å ein $\Omega = -1,3$ (20°C). Die Molekulardrehung für 6800 Å nahm beim Übergang von -30°C auf $+90^\circ\text{C}$ um 5% zu. Offenbar ist dies, wie oben schon beim TiCl_4 erwähnt, durch die Änderung der Absorption bedingt. Jedenfalls läuft der Sinn der Temperaturabhängigkeit gerade dem Curie-Weißschen Gesetz entgegen. Die negative Drehung hängt somit sicher mit dem temperaturunabhängigen Paramagnetismus zusammen. Die Suszeptibilität von CrO_3 ist tatsächlich temperaturunabhängig¹⁾.

Der Faradayeffekt von Kaliumchromat und Kaliumbichromat ist schon anderwärts gemessen²⁾ (an wässriger Lösung), er hat das negative Vorzeichen und ist nahezu temperaturunabhängig. Die Suszeptibilität dieser Stoffe zeigt bekanntlich dasselbe Verhalten.

d) Barium-permanganat

Auch der Permanganatkomplex ist von Pillai³⁾ in Lösung untersucht worden und zeigte in dem kleinen, bei Lösungen zugänglichen Temperaturbereich eine nahezu temperaturunabhängige Drehung. In vorliegender Arbeit wurden Mischkristalle mit Bariumpermanganat gemessen. Die geringe Konzentration des Permanganats, die man wegen der starken Absorption anwenden muß, macht den Wert der Molekulardrehung Ω sehr ungenau. In Abb. 3 ist das Ergebnis der Temperaturabhängigkeitsmessungen aufgetragen. Trotz der großen Fehlergrenzen ist das Verhalten deutlich zu unterscheiden. Die Deutung ist am einfachsten, wenn man, wie es die Zeichnung darstellt, für die Absorptionsbanden im Sichtbaren summarisch eine unsymmetrische Dispersionskurve³⁾ annimmt, die sich der Dispersionskurve für die ultravioletten Eigenfrequenzen überlagert (punktiert eingezeichnet). Bei tieferen Temperaturen wird dann die Absorption schärfer und ändert den Verlauf der Disper-

1) W. Klemm, *Magnetochemie*, Leipzig 1936. S. 152.

2) Vgl. P. K. Pillai, *Ind. Journ. Phys.* **6**. S. 573. 1931.

3) G. J. Elias, *Ann. d. Phys.* **35**. S. 299. 1911 fand für die einzelnen Banden unsymmetrische Dispersionskurven.

sionskurve, wie es schon oben bei anderen Substanzen beschrieben wurde. (Danach verschiebt sich möglicherweise auch die punktierte Kurve, was nicht gezeichnet ist.) Die Temperaturabhängigkeit der Drehung des Permanganats, die wegen der Nähe der Absorption hier besonders hervortritt, beruht also auf einer sekundären und

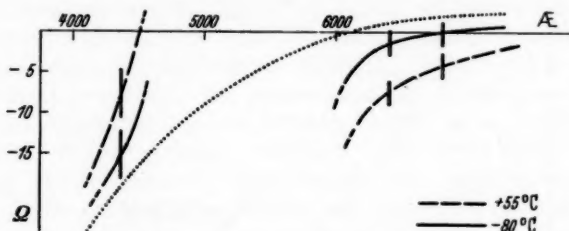


Abb. 3. $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Es sind sechs Punkte gemessen. Die eingezeichneten Fehlergrenzen beziehen sich auf die relative Lage der Meßpunkte zueinander. Die absoluten Werte sind etwas unsicherer

für die Beurteilung des magnetischen Verhaltens unwesentlichen Ursache. Bemerkenswert ist noch, daß die ultravioletten Eigenfrequenzen im Blau offenbar einen viel stärkeren negativen Drehungsanteil hervorrufen, als die Absorptionsbanden des Grün-Gelben dies im Rot tun. Im UV. liegen nach einer Messung von Teltow¹⁾ Absorptionsbanden, die etwa nur $\frac{1}{10}$ so stark sind wie die im Sichtbaren; anschließend daran beginnt eine kontinuierliche Absorption.

e) Wolfram(VI)oxyd

Ein Wolframoxyd-Boraxglas wurde für eine Wellenlänge bei Zimmertemperatur untersucht. Es ergab sich bei 5461 Å für WO_3 die Molekulardrehung Null (vielleicht etwas negativ: $\Omega = -0,04 \pm 0,08$). Wolframoxyd ist diamagnetisch.

Alle folgenden Substanzen zeigen positive Drehung. Man kann jedoch aus dem Verlauf der Dispersionskurven von Fall zu Fall erkennen, daß auch negative Drehungsteile vorhanden sind. Die Suszeptibilität hat das diamagnetische Vorzeichen; die eventuell vorhandenen paramagnetischen Anteile sind jedenfalls (außer bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$) sehr klein.

f) Aluminiumoxyd

Al_2O_3 scheint die normale diamagnetische Drehung zu haben, bei 6150 Å ist $\Omega = +0,5_s$. Die magnetische Anomalie γ (Bedeutung vgl. unten) beträgt 0,98.

1) J. Teltow, Ztschr. phys. Chemie (B) im Druck.

g) Kupferchlorür

Die Drehung von CuCl ist stark positiv, bei 5461 \AA ist $\Omega = +4,9 \pm 0,8$. Die große Fehlergrenze kommt durch die undefinierte Schichtdicke der gemessenen Kristalle herein, da diese nicht geschliffen und poliert werden konnten. Der Verlauf der

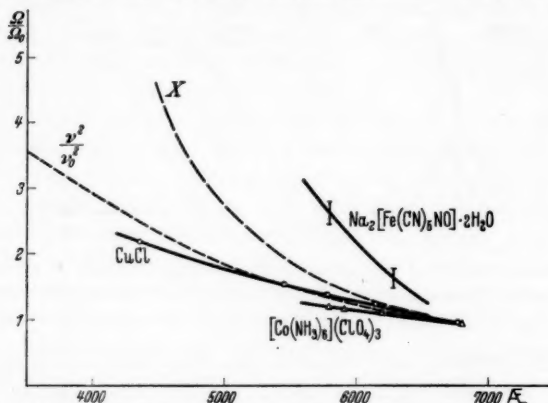


Abb. 4. Ω_0 = Drehung der Substanzen für ν_0 (6800 \AA)

Dispersion der Drehung ist jedoch viel genauer gesichert, da es hier nur auf Relativwerte ankommt. In Abb. 4 ist ohne Rücksicht auf die absoluten Werte der Anstieg der Drehungen nach Violett aufgetragen. Die gestrichelte Kurve ν^2/ν_0^2 kennzeichnet die Dispersion einer Drehung, deren zugehörige Absorptionsfrequenz unendlich weit im fernen Ultraviolett liegt. Bei Abwesenheit von negativen Drehungsanteilen muß also die Drehung einer Substanz *mindestens* diesen Dispersionsanstieg haben (falls man von der unwahrscheinlichen Annahme absieht, daß im nahen Ultrarot magneto-optisch wirksame Eigenfrequenzen liegen). Die Steigung der Dispersionskurve von CuCl ist jedoch kleiner, was darauf schließen läßt, daß sich nach Violett zu der steigende Einfluß eines negativen Drehungsanteils bemerkbar macht. Die ersten schwachen Absorptionsbanden¹⁾ von CuCl haben ihr Maximum bei etwa 2900 \AA , bei etwa 2200 \AA beginnt dann eine stärkere Absorption. Welche von diesen Absorptionsstellen die negative Drehung bewirken, läßt sich aus der gemessenen Dispersionskurve nicht entscheiden. Die starke Inkonzanz der magnetischen Anomalie γ (für 6700 \AA ist $\gamma = 0,8$, für 5350 \AA ist $\gamma = 0,5$) ist hier wohl hauptsächlich auf das Vorhandensein des negativen Drehungsanteils zurückzuführen.

1) Landolt-Börnstein, 2. Erg.-Bd. 2. Teil. S. 658.

Die letzten drei Stoffe sind ausgesprochene Durchdringungskomplexe, bei denen alle Spins abgesättigt, und deren Bahnmomente an die Molekülachsen gebunden sind:

b) Hexamin-kobalti-perchlorat

Die Drehung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ beträgt bei 6800 \AA $\Omega = +3,15$. Auch hier ist offenbar ein negativer Drehungsanteil vorhanden, wie aus Abb. 4 folgt: Die Drehung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ steigt langsamer an als die Kurve ν^2/ν_0^2 . Die diesen negativen Drehungsbeitrag bewirkenden Absorptionsbanden dürften wohl die sein, die im Blau bei $4870\text{--}4760 \text{ \AA}$ gefunden wurden¹⁾. Der Wert der Gesamtdrehung wird bei tieferen Temperaturen etwas geringer, was man wieder damit erklären kann, daß sich die Dispersionskurve ein wenig nach Violett verschiebt.

i) Nitrosoprussinatrium

Die Drehung des stark doppelbrechenden $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde für 2 Wellenlängen gemessen: Bei $\lambda = 5780 \text{ \AA}$ ist $\Omega = +3,4 \pm 0,2$, bei $\lambda = 6300 \text{ \AA}$ ist $\Omega = +2,1 \pm 0,2$. Aus Abb. 4 ist der starke Einfluß der sichtbaren Absorption im Blau und Violett auf die Drehung zu erkennen. Ohne deren Einfluß dürfte die Steigung der Dispersionskurve nur *höchstens* so groß sein wie die der eingezeichneten Kurve x , welche für eine Absorption bei 3500 \AA berechnet ist, wo nach Messungen von Cambi-Szegö²⁾ die Absorption von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stark ansteigt. Obwohl also die Absorption für Wellenlängen kleiner als 3500 \AA nur schwach ist, sind mit ihr nach Abb. 4 doch verhältnismäßig starke positive Drehungsanteile verknüpft. Nitrosoprussinatrium ist ein ausgesprochener Durchdringungskomplex. Es ist als einziges Salz des dreiwertigen Eisens diamagnetisch³⁾ ($\chi_{\text{Mol}} = -104 \cdot 10^{-6}$). Das Absorptionsspektrum im UV. ist im Gegensatz zu den anderen Fe^{III} -Komplexsalzen sehr einfach und ähnelt stark dem des Kalium- Fe^{II} -cyanids (gelbes Blutlaugensalz). Als Wert der magnetischen Anomalie ergab sich $\gamma = 0,2$ (etwas unsicher).

k) Gelbes Blutlaugensalz ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Für $\lambda = 5780 \text{ \AA}$ beträgt die Drehung $\Omega = +5,2$. Die gemessene Dispersion (deren Werte in Abb. 5 mitgeteilt sind) zeigt keine Besonderheiten und steht mit der Lage der Absorptionsbanden²⁾ im

1) R. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie, 4. Bd. 3. Abtlg. 3. Teil. S. 641. 1935.

2) Vgl. Landolt-Börnstein, 2. Erg.-Bd. 2. Teil. S. 655.

3) L. A. Welo, Nature 116. S. 359. 1925; Phil. Mag. [7] 6. S. 481. 1928.

Einklang. Aus Refraktionsmessungen an wäßriger Lösung folgt für $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ der Wert der magnetischen Anomalie γ ungefähr gleich 0,4—0,5.

5. Besprechung der Ergebnisse Vergleich mit der Theorie von Serber¹⁾

Ebenso wie eine genaue theoretische Prüfung der gewöhnlichen Dispersionstheorie die Kenntnis der Lage und Intensität aller Absorptionsbanden verlangt, diese aber nur in den seltensten Fällen bekannt sind, so würde eine quantitative Prüfung der Serberschen Theorie nur möglich sein, wenn alle Absorptionsfrequenzen und ihre Zeemaneffekte bekannt wären. Aber ebenso wie der Gang der Refraktion wertvolle Hinweise auf die Lage der Absorptionsbanden liefert, sind dem vorliegenden Material wichtige Aussagen über das magnetische Verhalten von Grund und Anregungstermen zu entnehmen.

Nach Serber besteht die magnetische Drehung, die von einer einzelnen Eigenfrequenz ν_0 (Übergang $q - q'$) herrührt, aus drei Anteilen:

$$\text{Verdetkonstante } V = a \frac{\nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2} + b \frac{\nu^2}{\nu_0^2 - \nu^2} + \frac{c}{T} \frac{\nu^2}{\nu_0^2 - \nu^2}.$$

Das a -Glieder, das eine andere Frequenzabhängigkeit als die andern hat, rührt von der Zeemanaufspaltung der Frequenz ν_0 in links- und rechtszirkuläre Komponenten, das c -Glieder rührt daher, daß die Zeemankomponenten nicht gleich intensiv sind, eine Erscheinung, die bei vielen paramagnetischen Substanzen auftreten muß als Folge der Boltzmannverteilung über die verschiedenen Aufspaltungsterme. Dieses Glied ist deshalb ebenso wie der Paramagnetismus temperaturabhängig. Das b -Glieder rührt ebenfalls von einer Ungleichheit der Intensität der Zeemankomponenten, welche jedoch eine andere Ursache wie oben hat und nur bei gewissen Stoffen, besonders Molekülen, zusätzlich auftritt (zusammen mit einem in § quadratischen Zeemaneffekt, der vernachlässigt wird). Die Ursache für diese Erscheinungen liegt darin, daß einer der zwei Zustände q und q' (oder auch beide) außer dem festen magnetischen Moment auch noch ein veränderliches Moment besitzt. In der Matrix des magnetischen Moments treten in diesem Falle außer den Diagonalelementen auch solche außerhalb der Diagonalen auf. Ein Nichtdiagonalelement ist immer zwei untereinander in „Wechselwirkung“ stehenden Zuständen zugeordnet.

Bei der Summation der Drehungsbeiträge aller Eigenfrequenzen heben sich unter gewissen Voraussetzungen die b -Glieder in nullter Näherung gegenseitig auf und ergeben in erster Näherung Glieder von der Form der a -Glieder. Das ist der Fall, wenn die Nichtdiagonalelemente der Matrix des magnetischen Moments von eng benachbarten Zuständen herrühren (gleiche Boltzmannfaktoren). Bei Wechselwirkungen (Nichtdiagonalelementen) zwischen Zuständen mit etwas verschiedenen Boltzmannfaktoren kann man bei der Summation die entsprechenden b -Glieder in c -Glieder überführen. Diejenigen b -Glieder, die von Wechselwirkungen zwischen sehr verschiedenen Zuständen kommen, können nicht in a - oder c -Glieder übergeführt werden. Nach der geschilderten Umwandlung der b -Glieder werden die erhaltenen Glieder mit A , B und C gekennzeichnet. Bemerkenswert ist noch, daß die zu den ursprünglichen a -Gliedern noch hinzukommenden Beiträge immer das positive Vorzeichen haben.

1) R. Serber, a. a. O.

Auch die Suszeptibilität ist nach van Vleck in einer dreigliedrigen Formel darstellbar, auch hier werden mit den b -Gliedern entsprechende Umwandlungen vorgenommen. Die Summe der nicht umgewandelten, übriggebliebenen b -Glieder hat jedoch in der Suszeptibilität immer das paramagnetische Vorzeichen und stellt den temperaturunabhängigen Paramagnetismus dar. Nichtdiagonalelemente (Wechselwirkungen) zwischen höheren Termen, die nicht angeregt sind, geben keinen Beitrag zu den b -Gliedern der Suszeptibilität. Beim Faradayeffekt als optischem Problem sind jedoch auch Wechselwirkungen von Bedeutung, die zwischen *nicht* angeregten, also höheren Zuständen bestehen. Hier kann die Summe der b -Glieder (die Serber B -Glieder nennt) beide Vorzeichen haben. Nach den Serberschen Darlegungen treten jedoch größere negative B -Glieder nur dann auf, wenn auch in der Suszeptibilität solche paramagnetischen B -Glieder vorhanden sind.

Es können sich jedoch in der Größenordnung der A -Glieder Suszeptibilität und magnetische Drehung beträchtlich unterscheiden. Während der Diamagnetismus der Moleküle von interatomaren Kräften nur wenig beeinflusst wird, können beim Faradayeffekt, wie Serber gezeigt hat, starke innere Molekülfelder die A -Glieder völlig zum Verschwinden bringen. Anschaulich kann man sich diesen Sachverhalt qualitativ klarmachen, indem man bemerkt, daß ja in solchen Molekülen mit starken axialen Feldern die Terme meistens Σ -Zustände sind, also keinen linearen Zeemaneffekt haben (und im Faradayeffekt demgemäß keine a -Glieder auftreten). Tatsächlich ist es nun so, daß ja die diamagnetische Drehung (A -Glieder) teilweise aus b -Gliedern stammt, also nicht durch Zeemanaufspaltung allein bedingt ist, sondern auch durch die mit den Nichtdiagonalelementen zusammenhängenden Intensitätsverschiebungen und quadratischen Effekte. Jedoch ist die Summe der A -Glieder nach Serber fast immer kleiner als der normale Wert, den man (nach der Bequerelschen Formel) aus der Dispersion des Brechungsindex unter der Annahme einer normalen Zeemanaufspaltung berechnen kann. Die magnetische Anomalie γ , die den Bruchteil der gemessenen Drehung gegenüber dem berechneten Normalwert angibt, und deren Definition natürlich nur für die diamagnetische Drehung (A -Glieder) einen Sinn hat, besitzt nur in einem zentralsymmetrischen Feld den Wert Eins und wird um so kleiner (in speziellen Fällen bis zum Wert Null), je mehr die Symmetrie des Molekülfeldes von der eines Zentralfeldes abweicht. γ ist nur für die diamagnetische Drehung annähernd eine Konstante.

Die Aussagen der Theorie werden durch die vorliegenden Messungen bestätigt. Die Werte für die magnetische Anomalie γ sind bereits in Abschn. 4 mitgeteilt. Sie sind sämtlich kleiner als Eins¹⁾. Starke Abhängigkeit der magnetischen Anomalie von der Wellenlänge tritt dann auf, wenn kleine negative Drehungsanteile in der positiven Gesamtdrehung enthalten sind.

Zum Vergleich mit dem Magnetismus sind in Abb. 5 die gemessenen Werte der Molekulardrehung in Abhängigkeit von der

1) Die Berechnung von γ aus der Dispersion von n geschah aus dem experimentellen Wert $dn/d\lambda$. Die so erhaltenen Werte von γ haben deshalb nur qualitative Bedeutung, da eigentlich erst aus $dn/d\lambda$ der Anteil der ultraroten (magnetooptisch nicht wirksamen) Eigenfrequenzen eliminiert werden muß.

Wellenlänge aufgetragen. Die in Klammern zugefügten Zahlen $\times 10^{-6}$ bedeuten den reinen paramagnetischen Anteil der Molekularsuszeptibilität; der diamagnetische Anteil, dessen Berechnung natürlich etwas unsicher war, ist abgezogen, da der ihm entsprechende diamagnetische Drehungsanteil (A -Glieder) nach obigem klein ist und in nullter Näherung ebenfalls vernachlässigt werden kann¹⁾.

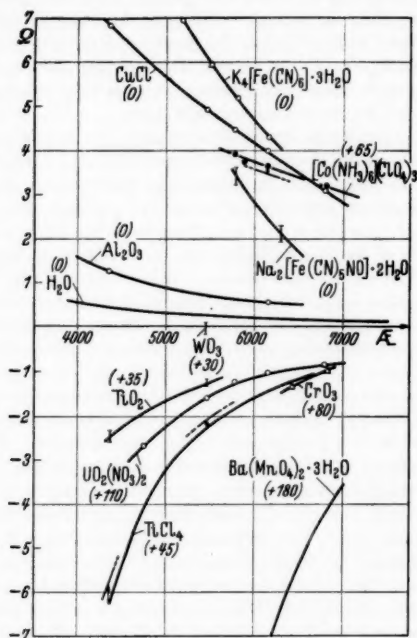


Abb. 5. Magnetische Molekularrotationen bei Zimmertemperatur als Funktion der Wellenlänge. Für TiCl_4 und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ClO}_4$ ist die Änderung der Drehung bei Abkühlung eingezeichnet

Man sieht, daß große negative Drehungen parallel gehen mit dem Auftreten größerer paramagnetischer Glieder in der Suszeptibilität. Die Substanzen mit positiver Drehung — außer $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ — haben in der Suszeptibilität keine oder nur kleine paramagnetische Anteile. Eine Ausnahme bildet $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$; es zeigt sich zwar auch hier, daß ein negativer Drehungsanteil vorhanden ist, wie unter 4 dargelegt wurde, jedoch überwiegt die diamagnetische

1) Von diesen wenig abweichende Magnetismuswerte sind in der kürzlich erschienenen Arbeit von W. Tilk u. W. Klemm, a. a. O., enthalten.

Drehung. Das ist hier verständlich; denn wenn auch in Molekülen die diamagnetische Drehung teilweise unterdrückt ist, so muß sie doch im vorliegenden Fall einen bedeutenden Beitrag liefern, wie ein Vergleich mit der Suszeptibilität zeigt: Gemessene Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{Mol}} = -132 \cdot 10^{-6}$, diamagnetischer Anteil (unsicher) $= -200 \cdot 10^{-6}$, paramagnetischer Anteil $= +68 \cdot 10^{-6}$. Die diamagnetische Drehung kann ja nur in einem starken axialen Molekülfeld vollständig unterdrückt werden, was hier sicher nicht zutrifft.

Das Gesamtergebnis aus den vorliegenden Messungen läßt sich nun aus Abb. 5 in Verbindung mit der Serberschen Theorie ansehen. Es fällt zunächst auf, daß die Substanzen mit negativer Drehung sämtlich Elemente der Übergangsreihen enthalten, die in grober Näherung als edelgasähnliche Ionen mit den ebenfalls edelgasähnlichen Anionen verbunden sind. Die Wertigkeiten der Ionen der Übergangselemente sind extrem hoch: Ti^{4+} , U^{6+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} , W^{6+} . Zusammen mit der Tatsache, daß die Drehungen nahezu temperaturunabhängig sind, muß man also diesen Stoffen, was teilweise aus magnetischen Messungen schon bekannt ist, ein variables magnetisches Moment zuschreiben. Aber auch in der positiven Drehung des CuCl , bei dem das Cu eine extrem niedrige Wertigkeit besitzt, zeigt sich deutlich, wie in Abschn. 4 dargelegt ist, ein negativer Drehungsanteil, während in der Suszeptibilität ein entsprechender kleiner paramagnetischer Anteil nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, da hierzu die Korrektur für den Diamagnetismus sehr genau bekannt sein müßte. Der kleine negative Drehungsanteil des CuCl bestätigt die Tatsache, auf die W. Tilk und W. Klemm¹⁾ aufmerksam machen, daß das Auftreten eines geringen Paramagnetismus eng mit der Unbeständigkeit der Wertigkeitsstufe zusammenhängt.

Von den drei untersuchten Durchdringungskomplexen, die alle positiv drehen, zeigt nur $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ClO}_4$ einen negativen Drehungsanteil, der wiederum nahezu temperaturunabhängig ist. Obwohl diese Durchdringungskomplexe einen im freien Zustand ausgesprochen paramagnetischen Zentralkörper (Fe, Co) enthalten, bleibt also nur bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ClO}_4$ ein kleiner Restmagnetismus zurück, der von einer unvollständigen Kompensation der Bahnmomente herrührt.

6. Zusammenfassung

Es wurde die magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes für eine Reihe von festen und flüssigen Stoffen, insbesondere solcher mit temperaturunabhängiger paramagnetischer Suszeptibilität in Abhängigkeit von Temperatur und Wellenlänge gemessen.

1) W. Tilk u. W. Klemm, a. a. O.

Es ergab sich: Diejenigen Komplexe aus Elementen der Übergangsreihen in hoher Wertigkeitsstufe, die man sich in nullter Näherung aus edelgasähnlichen Ionen aufgebaut denken kann, zeigen starke negative Drehungsanteile. Die untersuchten Durchdringungskomplexe dagegen zeigen mit einer Ausnahme normale positive Drehungen.

Die negative magnetische Drehung der ausgewählten Stoffe ist nahezu temperaturunabhängig. Die verbleibende geringe Abhängigkeit der Drehung von der Temperatur wird auf eine sekundäre Ursache (Änderung der Absorption) zurückgeführt.

Die qualitative theoretische Deutung der Ergebnisse wird an Hand der Serberschen Theorie durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde ab September 1936 im Zweiten Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Georg Joos danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse bei ihrer Durchführung.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, März 1939.

(Eingegangen 21. Mai 1939)

***Eine grundsätzliche Bemerkung zum Problem
der Beeinflussung der ferromagnetischen Eigenschaften
durch mechanische Spannungen***

Von H. Schlechtweg

Die Einflüsse, die mechanische Spannungen auf die ferromagnetischen Eigenschaften ausüben, sind für die in der Elektrotechnik verwendeten Stähle von einer ziemlich praktischen Bedeutung; man denke z. B.¹⁾ an die durch Kaltverformung erzeugten Spannungen in den Isopermen, d. h. den Werkstoffen feldstärken-unabhängiger Permeabilität bei niedrigem Hystereseverlust und an die Spannungen, die in Dauermagneten etwa durch Aushärtung zwecks Erhöhung der Koerzitivkraft erzeugt werden; man denke ferner daran, daß zur Erzielung höchster Permeabilitäten der Werkstoff möglichst frei von inneren Spannungen sein muß, sei es, daß diese Spannungen durch kleine lokale Verformung oder durch unerwünschte Fremdatomzustände kommen. Die Folgen, die eine Verzerrung des Kristallgitters auf die ferromagnetischen Eigenschaften hat, wurden zuerst von R. Becker²⁾ theoretisch erfaßt; seiner ersten bahnbrechenden Arbeit³⁾ liegt die Idee zugrunde, die innere Energie des Kristallgitters zu berechnen aus den magnetischen Kräften der Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Nun ist ja bekannt, daß die Erscheinung des Ferromagnetismus als solche zunächst nicht durch die magnetischen Kräfte zwischen den Atomen des Kristallgitters zustande kommt, sondern durch die elektrostatischen Kräfte, indem nämlich die spontane Magnetisierung eines Elementarbereiches gegeben wird durch das Austauschintegral; erst in höherer Näherung machen sich in den Feinheiten des ferromagnetischen Verhaltens auch magnetische Kräfte³⁾ (vgl. z. B. Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung) bemerkbar, die dann zu einer Verschiedenheit der inneren Energie bei verschiedener Richtung der spontanen Magnetisierung relativ zu den Würfelkanten des Kristallgitters führen. Während so die Denkweise über die Vorgänge in

1) Vgl. hierzu z. B. die zusammenfassende Darstellung von Messkin-Kussmann, *Die ferromagnetischen Legierungen*, Berlin 1932.

2) R. Becker, *Ztschr. f. Phys.* **62**, S. 253. 1930, sowie spätere Arbeiten von ihm und seinen Schülern.

3) Vgl. z. B. J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **52**, S. 1178. 1937.

einem idealen, fehlerfrei ausgebildeten Kristallgitter schon bis zu einem gewissen Grade in sich geschlossen erscheint, wurden in einem verzerrten Gitter bis jetzt nur die magnetischen Kräfte betrachtet. Da diese dann zu Magnetostriktion Veranlassung geben¹⁾, so muß man in diesem Bilde den Einfluß mechanischer Spannungen auf die ferromagnetischen Eigenschaften als mit der Magnetostriktion verknüpft ansehen; hierdurch wird dann allerdings der Einfluß verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit auf Permeabilität und Koerzitivkraft magnetostriktionsfreier Legierungen unverständlich, wenn das Eintreten sonstiger metallphysikalischer Änderungen (wie metallographische Umwandlung, Überstruktur) ziemlich unwahrscheinlich ist. Ein solcher Fall liegt z. B. im System der Eisen-Nickel-Legierungen vor, wo bei etwa 82% Nickel, 18% Eisen die Magnetostriktion den Wert Null annimmt. Andererseits ist sicher, daß Zerrungen des Gitters, wie sie etwa durch Kaltdeformation²⁾ entstehen, auch zu Verschiedenheiten im Austauschintegral von je zwei Nachbaratomen führen. Im folgenden soll der dadurch auftretende Beitrag zur inneren freien Energie der Wandzone angegeben werden, die zwei in verschiedenen Richtungen spontan magnetisierte Elementarbereiche trennt.

Es werde angenommen, daß das Austauschintegral A linear abhängt von der durch eine Verzerrung bewirkten Abstandsänderung zweier benachbarter Atome; wie üblich, werden die Austauschintegrale von Nichtnachbarn als praktisch belanglos angesehen. Man kann also ansetzen:

$$(1) \quad A = A_0 + A_0' \frac{d - d_0}{d_0},$$

wo A_0 das Austauschintegral im unverzerrten Gitter ist, d_0 der Abstand der beiden Atome im unverzerrten und d im verzerrten Zustand ist, sowie

$$A_0' = d_0 \frac{\partial A}{\partial d}$$

die Änderung des Austauschintegrals bei Abstandsänderung. Ist e der Einheitsvektor, der in Richtung der Verbindungslinie beider Atome liegt, so weiß man aus der Mechanik, daß für die relative Abstandsänderung gilt:

$$\frac{d - d_0}{d_0} = (e \otimes e),$$

1) R. Becker, a. a. O.

2) Vgl. hierzu z. B. die zusammenfassenden Angaben v. E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität, Berlin 1935, S. 204 oder z. B. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1936, S. 296; ferner z. B. F. E. Hawthorth, Phys. Rev. 49. S. 863. 1936.

wobei \mathfrak{S} der durch

$$S_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_i}{\partial x_k} + \frac{\partial s_k}{\partial x_i} + \sum_l \frac{\partial s_l}{\partial x_i} \frac{\partial s_l}{\partial x_k} \right)$$

gegebene Deformationstensor ist; das skalare Produkt $(e \mathfrak{S} e)$ ist dabei gegeben durch

$$(e \mathfrak{S} e) = \sum_{i,k} S_{ik} e_i e_k,$$

wo die e_i bzw. e_k die Komponenten des Vektors e sind. Also folgt aus (1) für das durch die Deformation \mathfrak{S} erzeugte Austauschintegral zweier Nachbaratome:

$$(2) \quad A = A_0 + A_0' (e \mathfrak{S} e).$$

Wir betrachten nun den speziellen Fall des *raumzentrierten Gitters*. Es seien dann e_1, e_2, e_3 die Einheitsvektoren in Richtung der drei Kristallachsen; in üblicher Näherung mögen wieder nur Austauschintegrale der nächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Im unverzerrten Gitter sei das gesamte Austauschintegral gleich J_0 . Ferner seien A_1', A_2', A_3' die Änderung der Austauschintegrale zweier Nachbarn, deren Verbindungslinie in die Würfelkante des Kristallgitters fällt, während die Größe B_i' sich auf die Raumdiagonalen beziehen mögen. Für das gesamte Austauschintegral hat man dann:

$$J = J_0 + \sum_{i=1}^6 A_i' (e_i \mathfrak{S} e_i) + \\ + B_1' ((111)) + B_2' ((11\bar{1})) + B_3' ((1\bar{1}1)) + B_4' ((1\bar{1}\bar{1})) \\ + B_5' ((\bar{1}\bar{1}1)) + B_6' ((\bar{1}1\bar{1})) + B_7' ((\bar{1}11)) + B_8' ((\bar{1}\bar{1}1)),$$

wobei gilt $e_{3+i} = -e_i$ und

$$((111)) = \frac{1}{3} (e_1 + e_2 + e_3, \mathfrak{S}, e_1 + e_2 + e_3)$$

in Anbetracht dessen, daß die Länge des Einheitsvektors in diesem Fall

$$\frac{e_1 + e_2 + e_3}{\sqrt{3}}$$

beträgt; ferner ist

$$((11\bar{1})) = \frac{1}{3} (e_1 + e_2 - e_3, \mathfrak{S}, e_1 + e_2 - e_3) \quad \text{usw.}$$

Nun hat man z. B. $((\bar{1}\bar{1}\bar{1})) = ((111))$; setzt man

$$A_i = A_i' + A_{3+i}', \quad B_i = B_i' + B_i',$$

so wird, wenn man noch die aus der Symmetrie des Deformationstensors folgende Gleichung $(e_i \otimes e_k) = (e_k \otimes e_i)$ benutzt:

$$J = J_0 + \sum_{i=1}^3 \left(A_i + \sum_{k=1}^4 \frac{B_k}{3} \right) (e_i \otimes e_i) + \frac{2}{3} (B_1 + B_2 - B_3 - B_4) (e_1 \otimes e_2) \\ + \frac{2}{3} (B_1 - B_2 + B_3 - B_4) (e_1 \otimes e_3) + \frac{2}{3} (B_1 - B_2 - B_3 + B_4) (e_2 \otimes e_3).$$

Ist das betrachtete Kristallgitter das eines Elementes [z. B. Eisen¹⁾], so sind alle A_i' untereinander gleich; das gleiche gilt auch für die B_i' unter sich. Dann ist also das Austauschintegral von der Form

$$J = J_0 + J_1 \sum_{i=1}^3 (e_i \otimes e_i).$$

Hieraus folgt für ein *kubisch raumzentriertes Element*

$$(3) \quad J = J_0 + J_1 \left(\operatorname{div} \vec{r} + \sum_{i,k=1}^3 \left(\frac{\partial s_i}{\partial x_k} \right)^2 \right).$$

Bei hinreichend kleinen Verrückungen ist also die durch die Verzerrung bedingte Änderung des Austauschintegrals hier einfach proportional zur *Volumenänderung*. Für einen *kubisch raumzentrierten Mischkristall* wird jedoch in solchen Gegenden des Kristallgitters, in denen sich Fremdatome befinden

$$(4) \quad J = J_0 + (\mathfrak{A} \otimes),$$

wo \mathfrak{A} ein gewisser Tensor ist und $(\mathfrak{A} \otimes)$ das skalare Produkt beider Tensoren ist. Während also im kubisch raumzentrierten Element nur die Normaldehnungen in Richtung der Würfelkanten des Kristallgitters einen Einfluß auf das Austauschintegral haben, spielen also im Mischkristall auch noch die Schiebungen im Gitter eine Rolle. Mit anderen Worten: im Element ist der „Austauschtensor“ \mathfrak{A} gleich dem mit einer Konstanten multiplizierten Einheitstensor.

Für *kubisch flächenzentrierte Metalle* erhält man Darstellungen (3) und (4) von gleicher Form; nur bestimmen sich jetzt die J_1 , C_i und B_{ik} aus Nachbarn, deren Verbindungslinie in Würfelkante bzw. Flächen diagonale des Kristallgitters fällt.

Der „Austauschtensor“ \mathfrak{A} hat folgende Komponenten für kubisch raumzentrierte Mischkristalle:

1) Wir vernachlässigen dabei, da es im Augenblick nur auf das Grundsätzliche ankommen soll, eventuelle Verschiedenheiten in den Austauschintegralen der Nachbarn erster und höherer Sphäre.

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} A_{ii} &= A'_i + A'_{3+i} + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^4 B'_i + B'_i = A_i + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^4 B_i, \\ A_{12} &= \frac{1}{3} (B_1 + B_2 - B_3 - B_4), \\ A_{13} &= \frac{1}{3} (B_1 - B_2 + B_3 - B_4), \\ A_{23} &= \frac{1}{3} (B_1 - B_2 - B_3 + B_4). \end{aligned} \right.$$

Für kubisch flächenzentrierte Gitter hat man entsprechend zu schreiben:

$$J = J_0 + \sum_{i=1}^6 A'_i (e_i \otimes e_i) + C'_1 ((110)) + C'_2 ((1\bar{1}0)) + C'_3 ((101)) \\ + C'_4 ((10\bar{1})) + C'_5 ((011)) + C'_6 ((01\bar{1})) \\ + C'_7 ((\bar{1}\bar{1}0)) + C'_8 ((\bar{1}10)) + C'_9 ((\bar{1}0\bar{1})) \\ + C'_{10} ((\bar{1}01)) + C'_{11} ((0\bar{1}\bar{1})) + C'_{12} ((0\bar{1}1)),$$

wobei

$$((110)) = \frac{1}{2} (e_1 + e_2, \otimes, e_1 + e_2).$$

Setzt man $C_i = C'_i + C'_{\bar{i}}$, so wird der Austauschensor für kubisch flächenzentriertes Gitter

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} A_{11} &= A_1 + \frac{C_1 + C_2 + C_3 + C_4}{2}, & A_{22} &= A_2 + \frac{C_1 + C_4 + C_5 + C_6}{2}, \\ & & A_{33} &= A_3 + \frac{C_3 + C_4 + C_5 + C_6}{2}, \\ A_{12} &= \frac{C_1 - C_2}{2}, & A_{13} &= \frac{C_3 - C_4}{2}, & A_{23} &= \frac{C_5 - C_6}{2}. \end{aligned} \right.$$

Unter Benutzung dieser Ausdrücke kann man die *Energie der Wand zwischen zwei Elementarbereichen* berechnen. Es sei n die Normale zur Oberfläche der Wand; ferner sei $d\vartheta$ der kleine Winkel zwischen den resultierenden Spins zweier in der Richtung dn aufeinanderfolgender Atome. Dann ist die Austauschenergie pro Stück dn :

$$\frac{J}{dn} \frac{1 - \cos d\vartheta}{2} = \frac{J}{4} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial n} \right)^2 dn.$$

Sind $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ die Winkel des resultierenden Spins mit den Würfelkanten des Kristallgitters, so erhält man bei Entwicklung bis zu den quadratischen Gliedern einschließlich

$$\cos d\vartheta = \cos \alpha_1 \cos \left(\alpha_1 + \frac{\partial \alpha_1}{\partial n} dn \right) + \dots \\ = \cos \alpha_1 \left(\cos \alpha_1 - \frac{\partial \alpha_1}{\partial n} dn \sin \alpha_1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial n} \right)^2 (dn)^2 \cos \alpha_1 \right) \dots$$

oder

$$\cos d\vartheta = 1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial n} \right)^2 \cos^2 \alpha_i (dn)^2,$$

woraus folgt:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial n} \right)^2 = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial n} \right)^2 \cos^2 \alpha_i$$

oder, wenn man mit α_i gleich die Richtungskosinus des Spins mit den Würfelkanten bezeichnet.

$$(7) \quad \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial n} \right)^2 = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i^2}{1 - \alpha_i^2} \cdot \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial n} \right)^2.$$

Sind x_1, x_2, x_3 die Koordinaten im Gitter, so erhält man z. B., wenn es sich um die Ortsveränderlichkeit der Richtung der spontanen Magnetisierung handelt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial n} \right)^2 &= \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i^2}{1 - \alpha_i^2} (n \operatorname{grad} \alpha_i)^2 \\ &= \frac{1}{4} \sum_{l,m} n_l n_m \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i^2}{1 - \alpha_i^2} \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_l} \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_m}. \end{aligned}$$

Ist nun K die Anisotropieenergie und sind s, p, D_1, D_2 magnetoelastische bzw. elastische Konstanten, so erhält man für die Dichte der gesamten inneren Energie im Gebiet der Wand:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \gamma &= \frac{J}{4} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial n} \right)^2 + 2K \sum_{i < k} \alpha_i^2 \alpha_k^2 \\ &+ \frac{s}{2D_1} \sum_{i=1}^3 P_{ii} \alpha_i^2 + \frac{p}{D_2} \sum_{i < k}^0 P_{ik} \alpha_i \alpha_k, \end{aligned} \right.$$

wo die P_{ik} die Komponenten des Spannungstensors bedeuten. J und $\frac{\partial \vartheta}{\partial n}$ sind durch die Formeln (3), (4) bzw. (7) gegeben. Nun macht man mehrfach die Beobachtung, daß diejenigen Werkstoffe, denen die heute erreichbaren Spitzenwerte der Permeabilität eigen sind, auch verhältnismäßig sehr kleine Magnetostriktion haben. Bei den als Permalloy bekannten Eisen-Nickel-Legierungen mit etwa 78% ist die Magnetostriktion von umgekehrtem Vorzeichen als beim Reinnickel; dagegen ist die Anisotropieenergie von demselben Vorzeichen wie bei Reinnickel. Es mag daher Fälle geben, in denen die Summe der beiden letzten Energieanteile ziemlich klein werden

kann; dann kann aber die durch Gitterverzerrung bedingte Änderung des Austauschintegrals für die ferromagnetischen Elementarprozesse, d. h. für die Verschiebung der Wände der Elementarbereiche, von ziemlicher Bedeutung sein.

Die auftretenden Größenordnungen lassen sich am einfachsten an Hand von Formel (3) überschlagen bei Beschränkung auf kleine Verrückungen, wo man schreiben kann

$$J = J_0 + J_1 \frac{\Delta V}{V}$$

wo $\Delta V/V$ die relative Volumenänderung ist. Es gilt bei einachsigen Spannungszustand

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1 - 2\mu}{E} \sigma$$

wo $\mu = \frac{1}{3}$ der Querkontraktionskoeffizient ist, $E \approx 20\,000 \text{ kg/mm}^2$ der Elastizitätsmodul und σ die Spannung, die etwa 30 kg/mm^2 betragen möge; wählt man als runde Zahl $\frac{\Delta V}{V} = 10^{-3}$, so wird das Glied $J_1 \frac{\Delta V}{V}$ merklich gegenüber $J_0 \approx \frac{1}{10} eV$, wenn $J_1 \approx 10 eV$, d. h. $\frac{J_1}{J_0} \approx 100$ ist. Man hat dann rund

$$J \approx J_0 \left(1 + 100 \frac{\Delta V}{V} \right) \approx J_0 \left(1 + 300 \frac{d - d_0}{d_0} \right).$$

An Stelle des Faktors 300 fand Kornetzki¹⁾ durch Messung des Volumeneffektes der Magnetostriktion rund 50, was immerhin noch einigermaßen wenigstens der Größenordnung nach übereinstimmt, während Dehlinger²⁾ nur etwa 23 errechnete. Dem Dehlinger'schen Ergebnis nach würde also das Austauschintegral in der Gegend der Streckgrenze nur um etwa 10% geändert. Allerdings sind die letzten numerischen Werte nur sehr roh berechnet und sollen nur einen ganz ungefähren Begriff von den Größenordnungen geben.

Hat man nun eine Legierung, die praktisch keine Magnetostriktion aufweist, so fallen in Formel (8) die mit s und p multiplizierten Glieder weg. Aus Formel (8) folgt in diesem Fall jedoch zusammen mit (3) bzw. (4), daß trotzdem bei einem von Ort zu Ort wechselnden Verschiebungszustand in der Nähe einer Gitterstörung eine ortsveränderliche Wandenergie existiert. Andererseits ist aber die kritische Feldstärke eines Werkstoffes, d. h. diejenige Feldstärke, die dazu nötig ist, daß eine vorhandene Wand weiter wandert, ab-

1) M. Kornetzki, Ztschr. Phys. 98. S. 289. 1935.

2) U. Dehlinger, Ztschr. Metallkde. 28. S. 194. 1936.

hängig von der Ortsveränderlichkeit der Wandenergie¹⁾. Somit besteht nunmehr auf Grund vorstehender Überlegungen rein qualitativ die Aussicht, Aussagen über die kritische Feldstärke machen zu können in Fällen, wo Anisotropie-Energie und Magnetostriktion Null sind oder beide letzteren Energieanteile sich praktisch aufheben.

Zusammenfassung

Die Änderung der Austauschenergie infolge einer Verzerrung im Kristallgitter führt zu einer Ortsveränderlichkeit für die Energie der zwischen zwei Elementarbereichen liegenden Wand; hierdurch ergibt sich ein Anteil der kritischen Feldstärke des Barkhausen-Effektes, der von Magnetostriktion und Kristallanisotropie unabhängig ist.

1) M. Kersten in Becker, Probleme der technischen Magnetisierungskurve, Berlin 1938, S. 42.

Anmerkung bei der Korrektur:

Zur Kritik des linearen Ansatzes (1) sei bemerkt, daß die Verwendung des allgemeineren Ansatzes $A = \frac{a}{d^n} - \frac{b}{d^m}$ ein Verständnis eröffnen könnte für gewisse Fragen des ferromagnetischen bzw. mechanischen Verhaltens in Werkstoffen mit starken inneren Spannungen; die Gesamtsumme der Spannungen muß ja den Betrag Null haben, während magnetisch trotzdem ein Effekt da ist, wie er bei allen ferromagnetischen Werkstoffen in mehr oder weniger handgreiflicher Form stets zu beobachten ist. Sofern man nicht auf einen Einfluß einer eventuellen inhomogenen Textur zurückgreifen kann, dürfte sich in solchen Fällen die Stärke des allgemeineren Ansatzes offenbaren gegenüber der auf Ansatz (1) gegründeten linearen Theorie.

Essen, Versuchsanstalt der Friedr.-Krupp-AG. Gußstahlfabrik.

(Eingegangen 9. Juni 1939)